

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-251906

(43)Date of publication of application : 14.09.2000

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

(21)Application number : 11-052501

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL

(22)Date of filing : 01.03.1999

(72)Inventor : OKADA TATSUHIRO  
SON RITSUKEN  
JOERGEN DAARE  
MITSUTA KENRO

**(54) SOLID POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE AND BIPOLEAR MEMBRANE FUEL CELL USING IT**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a fuel cell using a polymer electrolyte membrane by forming a joining part of a cation exchange membrane and an anion exchange membrane with a material constituting the cation exchange membrane and the anion exchange membrane.

**SOLUTION:** A cation exchange membrane is arranged so as to come in contact with an anode, and as the cation exchange membrane, an fluorine base ion exchange membrane such as a perfluorocarbon sulfonic acid membrane or a perfluorocarboxylic acid membrane, a phosphoric acid impregnated polybenzimidazole membrane, polystyrene sulfonic acid membrane, or sulfonated styrene.vinyl benzene copolymer membrane is used. As an anion exchange membrane, a solid polymer electrolyte membrane whose catalyst carried surface is covered with polyorthophenylene diamine(PPD) by electrolytic polymerization is used. Joining is conducted by thermocompression bonding, a physical means such as mixing, solvent cast, blend, interface polymerization, or a chemical means such as co-polymerization.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.03.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 11.06.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3766861

[Date of registration] 10.02.2006

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2002-12638

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 08.07.2002

[Date of extinction of right]

**BEST AVAILABLE COPY**

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS****[Claim(s)]**

[Claim 1] Solid-state polyelectrolyte film for fuel cells characterized by combining the solid-state poly membrane which consists of a solid-state poly membrane which consists of cation exchange membrane, and anion exchange film.

[Claim 2] For the perfluorocarbon sulfonic acid film and the anion exchange film, cation exchange membrane is solid-state polyelectrolyte film for fuel cells according to claim 1 with which it is characterized by being the poly alt. phenylenediamine and joining both.

[Claim 3] The fuel cell characterized by using the solid-state polyelectrolyte film which separated and installed the anode (a hydrogen pole or fuel electrode) and the cathode (an oxygen pole or air pole) in the polymer electrolyte fuel cell, and joined the solid-state poly membrane which consists of a solid-state poly membrane which consists of cation exchange membrane, and anion exchange film to the part of a poly membrane used as an electrolyte membrane between them.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]**

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the bipolar membrane type fuel cell which used the solid-state polyelectrolyte film and this.

[0002]

[Description of the Prior Art] A fuel cell is equipment which can be made to be able to pass through the inside of the external circuit of a fuel cell the electron generated or consumed in that case, and can take out the electrical and electric equipment and which takes out energy by making the oxygen gas (or air) for oxidizing the hydrogen gas (or other fuel gas) and it used as a fuel oxidize or return on the electrode which constitutes a catalyst, respectively. In order for an electron to take a round all over the external circuit of a fuel cell, when the ion which is electric support moves to the catalyst electrode (a cathode, an oxygen pole, or air pole) of another side from a catalyst electrode (an anode, a hydrogen pole, or fuel electrode) into a cell, the electron which flows an external circuit needs to be electrically set off against the ion which flows the inside of a cell. The medium used when this ion passes through the inside of a cell is called electrolyte. The thing various type is developed by the fuel cell according to the electrolytic class, and the thing using the polyelectrolyte film is called a polymer electrolyte fuel cell to it. the description of this type of fuel cell has an operating temperature as low as 70-100 degrees C to a very high top as compared with the fuel cell of a maximum of 1 W/cm<sup>2</sup> and the type of others [ energy density / which can be taken out ], and is easy to miniaturize -- etc. -- it is characteristic, promising \*\* is carried out as future electric vehicle, home stationing power source, etc., and development is furthered.

[0003] The basic configuration of this cell is as being shown in drawing 1 . Let the catalysts which supported the VIII group metal and the catalyst particle which mainly consists of platinum etc. in the shape of a carbon particle be a hydrogen pole and an oxygen pole by this cell. And on this cell, it has the gas chamber which consists of the gas diffusion electrode for contacting gas for these catalysts, a gas flow channel, gas installation piping, etc., and an anode and the catalyst electrode of a cathode are the structures joined to the both sides of the polyelectrolyte film, and this forms the film and an electrode zygote. Although it is common to use the cation exchange membrane which is conductive as this polyelectrolyte film to the hydrogen ion which is + ion and it is marketed conventionally, the Nafion film (DuPont shrine) etc. is known as an example. Although the polyelectrolyte film can also constitute a polymer electrolyte fuel cell using the anion exchange film with the hydroxide-ion conductivity which is - ion, since the direction of cation exchange membrane is excellent as an ingredient in respect of ion conductivity, endurance, etc., many things using cation exchange membrane have been developed overwhelmingly. This polyelectrolyte film is a water polymer, and in order to discover the outstanding ion conductivity, the need has prevented desiccation of the film as much as possible. Therefore, it faced introducing hydrogen gas (or other fuel gas) and oxygen gas (or air) in a cell, and the equipment called a humidifier was connected, when gas passed along this, the steam was sent into gas, it considered as the humid gas in the condition that the steam was included in the saturation state, and when the humid gas contacts the polyelectrolyte film, moisture was supplied to the film and has prevented desiccation of the film. however , by this method , the tooth space of a humidifier other than the body of a fuel cell be needed , and when request of want to constitute the whole fuel cell system in a compact will not only be disregard , but it be going to operate the fuel cell so that it could respond to the rapid output change under the time of the start of a cell , or operation , the temperature imitation nature of a humidifier be enough , and when operate the system of a fuel cell , difficulty had arise . These problems had become the neck of development when it was going to use a fuel cell for an electric vehicle etc. especially.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The technical problem of this invention is offering the fuel cell using the new polyelectrolyte film and the new polyelectrolyte film.

[0005]

[Means for Solving the Problem] this invention persons by combining the cation exchange membrane and the anion exchange film which were known conventionally, and joining in a fuel cell If it is used as a solid-state polyelectrolyte, water will generate near a membranous joint. A solid-state poly membrane is maintained at a damp or wet condition by operation of this water, consequently it stops drying a solid-state poly membrane, it finds out that it becomes unnecessary to form the humidifier conventionally needed for the fuel cell, and came to complete this invention.

[0006] That is, according to this invention, the next invention is offered. The solid-state polyelectrolyte film for fuel cells characterized by combining the solid-state poly membrane which consists of a solid-state poly membrane which consists of cation exchange membrane, and anion exchange film, Cation exchange membrane is [ the perfluorocarbon sulfonic acid film and the anion exchange film ] the poly alt.phenylenediamines. In the polymer electrolyte fuel cell which separated the solid-state polyelectrolyte film and installed the solid-state polyelectrolyte film for fuel cells and anode (the hydrogen pole or fuel electrode) which are characterized by joining both, and the cathode (an oxygen pole or air pole) The fuel cell characterized by preparing the solid-state polyelectrolyte film of said publication.

[0007]

[Embodiment of the Invention] The poly membrane which is the electrolyte used for the polymer electrolyte fuel cell of this invention is prepared between the electrodes which consist of an anode and a cathode, and the anion exchange film is collectively used for it with cation exchange membrane. This structure is as being shown in drawing 2.

[0008] What is used for the fuel cell can be used for an electrode. Specifically, what supported the catalyst is used for a carbon particle. A platinum catalyst, platinum and a ruthenium alloy, other precious metal catalysts, or an organometallic complex catalyst is used for a catalyst. Generally the amount of catalysts supported is an electrode, although set suitably. The thing of the range per [ 0.01 ] 1 cm<sup>2</sup> - of 1 mg is used. In addition, the carbon particle which supported repellents and binders, such as a Teflon particle, with the catalyst, the ingredient which base materials, such as carbon paper and a carbon cross, were made to fix these further, and has improved circulation of gas can be mentioned as an electrode material.

[0009] Cation exchange membrane is prepared in contact with the anode electrode. It can use, if it is the solid-state polyelectrolyte to which a cation (hydrogen ion which is + ion) can be moved as cation exchange membrane. A concrete target can mention fluorine system ion exchange membranes, such as perfluorocarbon sulfonic acid film and perfluorocarbon carboxylic-acid film, the polybenzimidazole film into which the phosphoric acid was infiltrated, the polystyrene sulfonic acid film, the sulfonic acid-ized styrene vinylbenzene copolymer film, etc.

[0010] It can use, if it is the solid-state polyelectrolyte to which an anion (hydroxide ion which is - ion) can be moved as anion exchange film. Specifically, the film of a solid-state polyelectrolyte is prepared in the field which attaches the catalyst by using an electrolytic polymerization method etc. and covering in the poly alt.phenylenediamine (it is hereafter written as PPD). As a polymerization reaction for covering, it is not restricted to an electrolytic polymerization method and various approaches can be suitably used according to selections of a monomer, such as a plasma polymerization, a liquid phase polymerization, and solid state polymerization. It can dip directly into a polymer and can also be made to adhere to a front face. The amount from which coverage generally becomes 1 - 2 mg/cm<sup>2</sup> at least is needed. What was known from the former, such as a fluorine system ion exchange membrane which, in addition to this, has an ammonium salt derivative radical, vinylbenzene polymer film which has an ammonium salt derivative radical, and film which aminated the chloro methyl styrene vinylbenzene copolymer, can be used.

[0011] The purpose is attained by arranging and installing cation exchange membrane and the anion exchange film so that it may live together. These conditions of living together need to make it a clearance etc. not generated as much as possible. In order to make it not produce such a clearance etc., it is effective to see from both film and to make it joined. Chemical means, such as physical means, such as thermocompression bonding, mechanical sticking by pressure, and mixing, the solvent cast, a blend, an interfacial polymerization, and copolymerization, are used for junction. the electrode which specifically attached PPD, and the electrode (all are area 5 cm<sup>2</sup>) which is not attached -- it prepares one sheet at a time, respectively, the catalyst spreading side of an electrode is confronted in the center of the Nafion film which carried out clarification processing, and it inserts, and applying a load to the electrode surface of both sides, specific time amount maintenance can be carried out with a hotpress, and the film and an electrode zygote

can be created by carrying out thermocompression bonding. The combination of the cation exchange membrane and the anion exchange film in this invention does not have to have structure (bipolar film) of thickness [ as / in drawing 2 ] with the film of both kinds which by the way surely touches a boundary clearly, and was stretched. The condition which may be the structure (mosaic membrane) which mixed together in the membranous direction of a cross section mutually, and it had, and was mixed in the field used as the polyelectrolyte film in a fuel cell, the blended condition, or the thing combined from the phase of composition of a cation exchange radical and an anion exchange group as a copolymer is also contained. [0012] Using the poly membrane in this invention combining cation exchange membrane and the anion exchange film, the reaction in an anode and a cathode is as follows. The reaction in an anode is  $H_2 \rightarrow 2H^{++} + 2e$ . It is (1). Moreover, a hydrogen ion is carried toward a cathode in the inside of cation exchange membrane. About the reaction in these anodes, and migration of a cation, it is the same as that of the case of the anode and film joint of the conventional fuel cell. The reaction which occurs on the catalyst which touches a cathode, i.e., the anion exchange film, is  $1/2O_2 + 2H^{++} + 2e \rightarrow H_2O$  seen with the conventional fuel cell. Not the reaction of (2) but  $1/2O_2 + H_2O + 2e \rightarrow 2OH^-$  - It is the reaction expressed with (3). The generated hydroxide ion meets with the hydrogen ion which flowed the inside of the anion exchange film toward the anode, and has flowed the inside of cation exchange membrane toward a cathode in the part with which cation exchange membrane and the anion exchange film coexist, and generates water. The reaction is as follows.

$2H^{++} + 2OH^- \rightarrow 2H_2O$  The overall reaction which occurs within (4) fuel cells is  $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$ . It is (5), and when it sees by the whole cell, there are no conventional reaction and conventional change in a cell. [0013] In the conventional fuel cell, the water which is an end product was emitted with the cathode, the part permeated in the poly membrane through the interface of a cathode and the film, and other parts entered into the gas which passes through the inside of a cathode chamber, and had escaped besides the system as shown in drawing 1 . Therefore, desiccation of a poly membrane tends to take place, and as it mentioned above in order to prevent it, it is necessary to add a humidifier. It is as having already described this.

[0014] In the fuel cell of this invention, in order that water may generate by the reaction (4) in the interior of a poly membrane, when water generates like a reaction (2) on the outside of a poly membrane, a membranous damp or wet condition is kept efficient. Moreover, although water is consumed at a reaction (3), since this is compensated by diffusion of the water generated in the location where cation exchange membrane and the anion exchange film touch, water will be supplied as a result. Furthermore, since the cathode catalyst in this invention touches the anion exchange film, the thing [ as / in the conventional technique ] which it is not necessary to touch the cation exchange membrane of strong acid nature, and the width of face of selection of a catalyst also spreads is expected. For example, it also becomes possible to use the nickel system catalyst used on the oxygen pole of alkaline fuel cells, a silver system catalyst, gold, a platinum alloy catalyst, etc. Moreover, the organometallic complex which shows the outstanding oxygen reduction ability as one of the alternative catalysts of the platinum in an oxygen pole is considered. Although the cobalt SAREN compound catalyst was that example, this catalyst had the trouble of causing an activity fall, in the acid medium. The advantage which can use the above-mentioned catalyst for a cathode catalyst is opened by using the anion exchange film in which alkalescence is shown.

[0014] [Example] The electrode (1 mg/cm<sup>2</sup> Pt support carbon electrode) which applied to one side of carbon paper the platinum catalyst (trade name 20 wt% Pt/Vulcan XC -72) supported to the example 1 carbon particle was cut in the magnitude of 2.3 mm angles, and it covered with the electrolytic polymerization method which shows the poly alt.phenylenediamine (it is hereafter written as PPD) in the field which attaches the catalyst below. It is marketing to this field. Only the amount from which the Nafion polymer becomes 1 - 2 mg/cm<sup>2</sup> was applied, and 5 % Nafion solution was dried. To moreover, the catalyst support carbon paper electrode of 2.3 mm angles size which does not independently attach PPD The electrode which applied only the amount from which the Nafion polymer becomes 1 - 2 mg/cm<sup>2</sup>, and dried 5 % Nafion solution was prepared. Next, it processed in 2 % hydrogen-peroxide-solution solution which made 5 cm angles cut and boil commercial Nafion 117 film, the dipping was carried out 1 night into [ after removing the impurity in the film ] the 0.1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> water solution, and it considered as the hydrogen ion type film, and was kept. the electrode which attached above-mentioned PPD, and the electrode (all are area 5 cm<sup>2</sup>) which is not attached -- it prepared one sheet at a time, respectively, the catalyst spreading side of an electrode was confronted in the center of Nafion 117 film which carried out clarification processing, and it inserted, and applying the load of about 200 kg to the electrode surface of 5 cm<sup>2</sup>, it held for 90 seconds at 135 degrees C with the hotpress, and the film and an electrode zygote were created by carrying out thermocompression

bonding. This is included in a fuel cell single cel testing device, the electrode side which attached an anode and PPD for the electrode side which does not attach PPD is used as a cathode, the overnight style of the nitrogen gas humidified at first was carried out to each electrode chamber, and humidity of the film was carried out. Then, the current-voltage curve was measured, making the oxygen gas which does not humidify the hydrogen gas which is not humidified an anode side flow into a cathode side. Gas pressure at this time One atmospheric pressure and a quantity of gas flow are an anode side. 50 ml/min side, cathode side It considered as 100 ml/min. Measurement is cel temperature. It carried out in 50 degrees C, impressing a current by 0.02 A/step and 1 step/min. The obtained current-voltage curve is shown in drawing 3 (a). When PPD achieves the function of the anion exchange film, as a result of water's generating inside the Nafion film and the touching film and barring desiccation of the film, the good fuel cell property was observed. (PPD electrolytic polymerization method) The dipping of the platinum catalyst support carbon electrode is carried out into the 0.115 M sulfuric-acid water solution of 50 mM alt.phenylenediamine, and a platinum electrode is set to a room temperature by using a silver electrode as a reference electrode at a counter electrode. - A potential cycle is bet by potential within the limits of 0.310-1.110V, and it is on the front face of a platinum catalyst support carbon electrode. The PPD polymerization coat was made to form. It is 0.1 M about this. After dipping in aqueous ammonia and permuting sulfate ion by the hydroxide ion, it was pure and washed. The potential cycle was able to apply the thickness of the electrolytic polymerization film, and it was able to be adjusted in the direction.

[0015] the fuel cell single cel of the example 2 above -- temperature it sets at 50 degrees C -- 0.2 A/cm<sup>2</sup> -- and -- 0.4 A/cm<sup>2</sup> Fixed current density was impressed. At this time, it is gas pressure. One atmospheric pressure and a quantity of gas flow are a hydrogen utilization factor by the side of an anode. Ratio of oxygen utilization by the side of 70% and a cathode It supplied so that it might become 40%. this condition 0.2 A/cm<sup>2</sup> -- and -- 0.4 A/cm<sup>2</sup> The relation of the cel electrical-potential-difference pair time amount at the time of impressing fixed current density is shown in drawing 4 (a) and drawing 5 (a). As a result of maintaining a membranous damp or wet condition also in the conditions of desiccation hydrogen and desiccation oxygen gas, it was able to check that an early high cel voltage output was maintained and good output characteristics were obtained also with high current density.

[0016] Except having used for both the electrode which does not give the example PPD of a comparison the anode and cathode side, also in the example 1, same actuation was completely performed, the single cel was constituted, and the current-voltage curve was measured. The result is shown in drawing 3 (b). To in the case of an example 1, water generating inside the Nafion film and the touching film, when PPD achieves the function of the anion exchange film, desiccation of the film being barred, and a good current-voltage curve being shown, since it was the usual fuel cell configuration only using the Nafion film which is cation exchange membrane in this case, desiccation of the film progressed by operation of only a dry gas, and only the low result of a current and the voltage characteristic was obtained as a result. moreover -- if it can set in the example 2 -- the same conditions -- 0.2 A/cm<sup>2</sup> -- and -- 0.4 A/cm<sup>2</sup> The relation of the cel electrical-potential-difference pair time amount at the time of impressing fixed current density is shown in drawing 4 (b) and drawing 5 (b). By operation of only a dry gas, it turned out similarly that desiccation of the film progressed and only the cel electrical potential difference low as a result was obtained here.

[0017]

[Effect of the Invention] In the fuel cell of this invention, in order that water may generate in the interior of a poly membrane, when water generates on the outside of the conventional poly membrane, a membranous damp or wet condition can keep it efficient. Although water is consumed, since this is compensated by diffusion of the water generated in the location where cation exchange membrane and the anion exchange film touch, water will be supplied as a result, and since a humidifier is not needed, miniaturization of a fuel cell can be attained. Furthermore, since the cathode catalyst in this invention touches the anion exchange film, it is as having stated above that the thing [ as / in the conventional technique ] which it is not necessary to touch the cation exchange membrane of strong acid nature, and the width of face of selection of a catalyst also spreads is expected.

---

[Translation done.]

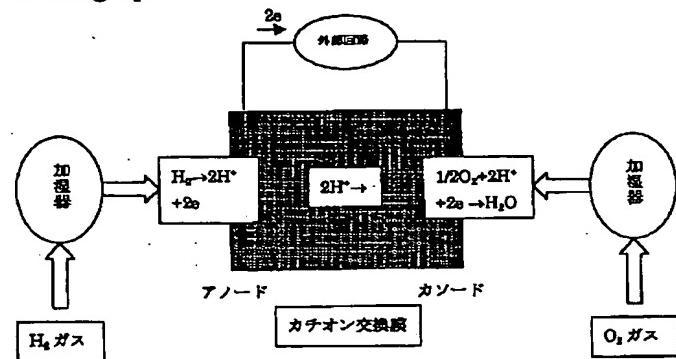
## \* NOTICES \*

JPO and NCIPD are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

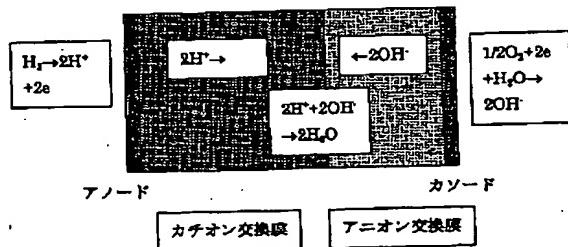
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

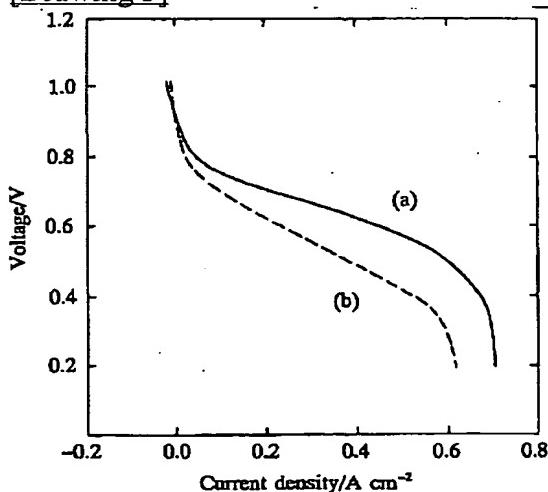
## [Drawing 1]



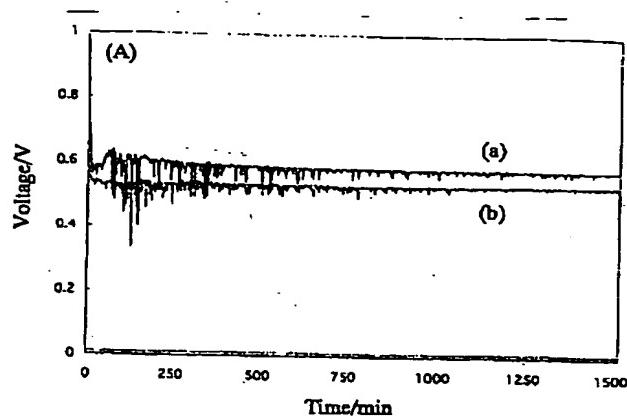
## [Drawing 2]



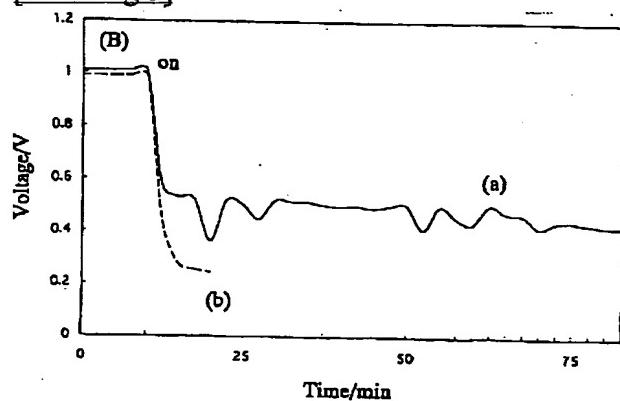
## [Drawing 3]



## [Drawing 4]



[Drawing 5]



---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**WRITTEN AMENDMENT**

---

[Procedure revision]

[Filing Date] December 15, Heisei 11 (1999. 12.15)

[Procedure amendment 1]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] Whole sentence

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[Document Name] Specification

[Title of the Invention] The solid-state polyelectrolyte film and the bipolar membrane type fuel cell using this

[Claim(s)]

[Claim 1] The polymer electrolyte fuel cell characterized by joining cation exchange membrane and the anion exchange film in the polymer electrolyte fuel cell which separates and installs an anode (a hydrogen pole or fuel electrode) and a cathode (an oxygen pole or air pole), and installs the electrolyte membrane which consists of cation exchange membrane and anion exchange film between them by the means chosen from thermocompression bonding, mixing, the cast, a blend, an interfacial polymerization, and copolymerization.

[Claim 2] The polymer electrolyte fuel cell with which cation exchange membrane is characterized by the perfluorocarbon sulfonic acid film and the anion exchange film being the poly alt. phenylenediamines.

[Claim 3]

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a bipolar membrane type fuel cell.

[0002]

[Description of the Prior Art] A fuel cell is energy conversion equipment which can be made to be able to pass through the inside of the external circuit of a fuel cell the electron generated or consumed in that case, and can take out the electrical and electric equipment by making the oxygen gas (or air) for oxidizing the hydrogen gas (or other fuel gas) and it used as a fuel oxidize or return on the electrode which constitutes a catalyst, respectively. In order for an electron to take a round all over the external circuit of a fuel cell, when the ion which is electric support moves to the catalyst electrode (a cathode, an oxygen pole, or air pole) of another side from a catalyst electrode (an anode, a hydrogen pole, or fuel electrode) into a cell, the electron which flows an external circuit needs to be electrically set off against the ion which flows the inside of a cell. The medium used when this ion passes through the inside of a cell is called electrolyte. The thing various type is developed by the fuel cell according to the electrolytic class, and the thing using the polyelectrolyte film is called a polymer electrolyte fuel cell to it. the description of this type of fuel cell has an operating temperature as low as 70-100 degrees C to a very high top as compared with the fuel cell of a maximum of 1 W/cm<sup>2</sup> and the type of others [ energy density / which can be taken out ], and is easy to miniaturize -- etc. -- it is characteristic, promising \*\* is carried out as future electric vehicle, home stationing power source, etc., and development is furthered.

[0003] The basic configuration of this cell is as being shown in drawing 1. Let the catalysts which supported the VIII group metal and the catalyst particle which mainly consists of platinum etc. in the shape of a carbon particle be a hydrogen pole and an oxygen pole by this cell. And on this cell, it has the gas chamber which consists of the gas diffusion electrode for contacting gas for these catalysts, a gas flow channel, gas installation piping, etc., and an anode and the catalyst electrode of a cathode are the structures

joined to the both sides of the polyelectrolyte film, and this forms the film and an electrode zygote. Although it is common to use the cation exchange membrane which is conductive as this polyelectrolyte film to the hydrogen ion which is + ion and it is marketed conventionally, as an example, the Nafion film (DuPont company) etc. is known. Although the polyelectrolyte film can also constitute a polymer electrolyte fuel cell using the anion exchange film with the hydroxide-ion conductivity which is - ion, since the direction of cation exchange membrane is excellent as an ingredient in respect of ion conductivity, endurance, etc., many things using cation exchange membrane have been developed overwhelmingly. This polyelectrolyte film is a water polymer, and in order to discover the outstanding ion conductivity, the need has prevented desiccation of the film as much as possible. Therefore, it faced introducing hydrogen gas (or other fuel gas) and oxygen gas (or air) in a cell, and the equipment called a humidifier was connected, when gas passed along this, the steam was sent into gas, it considered as the humid gas in the condition that the steam was included in the saturation state, and when the humid gas contacts the polyelectrolyte film, moisture was supplied to the film and has prevented desiccation of the film. however , by this method , the tooth space of a humidifier other than the body of a fuel cell be needed , and when request of want to constitute the whole fuel cell system in a compact will not only be disregard , but it be going to operate the fuel cell so that it could respond to the rapid output change under the time of the start of a cell , or operation , the temperature imitation nature of a humidifier be enough , and when operate the system of a fuel cell , difficulty had arise . These problems had become the neck of development when it was going to use a fuel cell for an electric vehicle etc. especially.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The technical problem of this invention is offering the fuel cell which used the polyelectrolyte film.

[0005]

[Means for Solving the Problem] this invention persons by combining the cation exchange membrane and the anion exchange film which were known conventionally, and joining in a fuel cell If it is used as a solid-state polyelectrolyte, water will generate near a membranous joint. A solid-state poly membrane is maintained at a damp or wet condition by operation of this water, consequently it stops drying a solid-state poly membrane, it finds out that it becomes unnecessary to form the humidifier conventionally needed for the fuel cell, and came to complete this invention.

[0006] That is, according to this invention, the next invention is offered. Said polymer electrolyte fuel cell characterized by for the perfluorocarbon sulfonic-acid film and the anion exchange film to be the polymer electrolyte fuel cells characterized by to join cation exchange membrane and the anion exchange film in the polymer electrolyte fuel cell which separates and installs an anode (a hydrogen pole or fuel electrode) and a cathode (an oxygen pole or air pole), and installs the electrolyte membrane which consists of cation exchange membrane and anion exchange film between them by the means chosen from thermocompression bonding, mixing, the cast, a blend, an interfacial polymerization, and copolymerization and for cation exchange membrane to be the poly alt.phenylenediamine

[0007]

[Embodiment of the Invention] The poly membrane which is the electrolyte used for the polymer electrolyte fuel cell of this invention is prepared between the electrodes which consist of an anode and a cathode, and the anion exchange film is collectively used for it with cation exchange membrane. This structure is as being shown in drawing 2 .

[0008] What is used for the fuel cell can be used for an electrode. Specifically, what supported the catalyst is used for a carbon particle. A platinum catalyst, platinum and a ruthenium alloy, other precious metal catalysts, or an organometallic complex catalyst is used for a catalyst. Generally the amount of catalysts supported is an electrode, although set suitably. The thing of the range per [ 0.01 ] 1 cm<sup>2</sup> - of 1 mg is used. In addition, the carbon particle which supported repellents and binders, such as a Teflon particle, with the catalyst, the ingredient which base materials, such as carbon paper and a carbon cross, were made to fix these further, and has improved circulation of gas can be mentioned as an electrode material.

[0009] Cation exchange membrane is prepared in contact with the anode electrode. It can use, if it is the solid-state polyelectrolyte to which a cation (hydrogen ion which is + ion) can be moved as cation exchange membrane. A concrete target can mention fluorine system ion exchange membranes, such as perfluorocarbon sulfonic acid film and perfluorocarbon carboxylic-acid film, the polybenzimidazole film into which the phosphoric acid was infiltrated, the polystyrene sulfonic acid film, the sulfonic acid-ized styrene vinylbenzene copolymer film, etc.

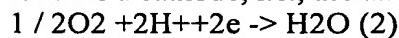
[0010] It can use, if it is the solid-state polyelectrolyte to which an anion (hydroxide ion which is - ion) can

be moved as anion exchange film. Specifically, the film of a solid-state polyelectrolyte is prepared in the field which attaches the catalyst by using an electrolytic polymerization method etc. and covering in the poly alt.phenylenediamine (it is hereafter written as PPD). As a polymerization reaction for covering, it is not restricted to an electrolytic polymerization method and various approaches can be suitably used according to selections of a monomer, such as a plasma polymerization, a liquid phase polymerization, and solid state polymerization. It can dip directly into a polymer and can also be made to adhere to a front face. The amount from which coverage generally becomes 1 - 2 mg/cm<sup>2</sup> at least is needed. What was known from the former, such as a fluorine system ion exchange membrane which, in addition to this, has an ammonium salt derivative radical, vinylbenzene polymer film which has an ammonium salt derivative radical, and film which aminated the chloro methyl styrene vinylbenzene copolymer, can be used.

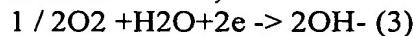
[0011] The purpose is attained by arranging and installing cation exchange membrane and the anion exchange film so that it may live together. These conditions of living together need to make it a clearance etc. not generated as much as possible. In order to make it not produce such a clearance etc., it is effective to see from both film and to make it joined. The chemical means of physical means, such as thermocompression bonding and mixing, the solvent cast, a blend, an interfacial polymerization, and copolymerization is used for junction. the electrode which specifically attached PPD, and the electrode (all are area 5 cm<sup>2</sup>) which is not attached -- it prepares one sheet at a time, respectively, the catalyst spreading side of an electrode is confronted in the center of the Nafion film which carried out clarification processing, and it inserts, and applying a load to the electrode surface of both sides, specific time amount maintenance can be carried out with a hotpress, and the film and an electrode zygote can be created by carrying out thermocompression bonding. The combination of the cation exchange membrane and the anion exchange film in this invention does not have to have structure (bipolar film) of thickness [ as / in drawing 2 ] with the film of both kinds which by the way surely touches a boundary clearly, and was stretched. The condition which may be the structure (mosaic membrane) which mixed together in the membranous direction of a cross section mutually, and it had, and was mixed in the field used as the polyelectrolyte film in a fuel cell, the blended condition, or the thing combined from the phase of composition of a cation exchange radical and an anion exchange group as a copolymer is also contained.

[0012] Using the poly membrane in this invention combining cation exchange membrane and the anion exchange film, the reaction in an anode and a cathode is as follows. The reaction in an anode,  
 $H_2 \rightarrow 2H^{++} + 2e \quad (1)$

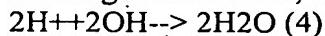
It comes out. Moreover, a hydrogen ion is carried toward a cathode in the inside of cation exchange membrane. About the reaction in these anodes, and migration of a cation, it is the same as that of the case of the anode and film joint of the conventional fuel cell. The reaction which occurs on the catalyst which touches a cathode, i.e., the anion exchange film, is seen with the conventional fuel cell,



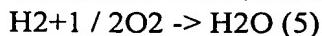
It is not \*\*\*\*\*,



It is the reaction come out of and expressed. The generated hydroxide ion meets with the hydrogen ion which flowed the inside of the anion exchange film toward the anode, and has flowed the inside of cation exchange membrane toward a cathode in the part with which cation exchange membrane and the anion exchange film coexist, and generates water. The reaction is as follows.



The overall reaction which occurs within a fuel cell,



When it comes out, and is and sees by the whole cell, there are no conventional reaction and conventional change in a cell.

[0013] In the conventional fuel cell, the water which is an end product was emitted with the cathode, the part permeated in the poly membrane through the interface of a cathode and the film, and other parts entered into the gas which passes through the inside of a cathode chamber, and had escaped besides the system as shown in drawing 1 . Therefore, desiccation of a poly membrane tends to take place, and as it mentioned above in order to prevent it, it is necessary to add a humidifier. It is as having already described this.

[0014] In the fuel cell of this invention, in order that water may generate by the reaction (4) in the interior of a poly membrane, when water generates like a reaction (2) on the outside of a poly membrane, a membranous damp or wet condition is kept efficient. Moreover, although water is consumed at a reaction (3), since this is compensated by diffusion of the water generated in the location where cation exchange membrane and the anion exchange film touch, water will be supplied as a result. Furthermore, since the

cathode catalyst in this invention touches the anion exchange film, the thing [ as / in the conventional technique ] which it is not necessary to touch the cation exchange membrane of strong acid nature, and the width of face of selection of a catalyst also spreads is expected. For example, it also becomes possible to use the nickel system catalyst used on the oxygen pole of alkaline fuel cells, a silver system catalyst, gold, a platinum alloy catalyst, etc. Moreover, the organometallic complex which shows the outstanding oxygen reduction ability as one of the alternative catalysts of the platinum in an oxygen pole is considered. Although the cobalt SAREN compound catalyst was that example, this catalyst had the trouble of causing an activity fall, in the acid medium. The advantage which can use the above-mentioned catalyst for a cathode catalyst is opened by using the anion exchange film in which alkalescence is shown.

[0015]

[Example]

Example 1

The electrode (1 mg/cm<sup>2</sup> Pt support carbon electrode) which applied to one side of carbon paper the platinum catalyst (trade name 20 wt% Pt/Vulcan XC -72) supported to the carbon particle was cut in the magnitude of 2.3 cm angles, and it covered with the electrolytic polymerization method which shows the poly alt.phenylenediamine (it is hereafter written as PPD) in the field which attaches the catalyst below. It is marketing to this field. Only the amount from which the Nafion polymer becomes 1 - 2 mg/cm<sup>2</sup> was applied, and 5 % Nafion solution was dried. To moreover, the catalyst support carbon paper electrode of 2.3 cm angles size which does not independently attach PPD The electrode which applied only the amount from which the Nafion polymer becomes 1 - 2 mg/cm<sup>2</sup>, and dried 5 % Nafion solution was prepared. Next, it processed in 2 % hydrogen-peroxide-solution solution which made 5 cm angles cut and boil commercial Nafion 117 film, the dipping was carried out 1 night into [ after removing the impurity in the film ] the 0.1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> water solution, and it considered as the hydrogen ion type film, and was kept. the electrode which attached above-mentioned PPD, and the electrode (all are area 5 cm<sup>2</sup>) which is not attached -- it prepared one sheet at a time, respectively, the catalyst spreading side of an electrode was confronted in the center of Nafion 117 film which carried out clarification processing, and it inserted, and applying the load of about 200 kg to the electrode surface of 5 cm<sup>2</sup>, it held for 90 seconds at 135 degrees C with the hotpress, and the film and an electrode zygote were created by carrying out thermocompression bonding. This is included in a fuel cell single cel testing device, the electrode side which attached an anode and PPD for the electrode side which does not attach PPD is used as a cathode, the overnight style of the nitrogen gas humidified at first was carried out to each electrode chamber, and humidity of the film was carried out. Then, the current-voltage curve was measured, making the oxygen gas which does not humidify the hydrogen gas which is not humidified an anode side flow into a cathode side. Gas pressure at this time One atmospheric pressure and a quantity of gas flow are an anode side. 50 ml/min side, cathode side It considered as 100 ml/min.

Measurement is cel temperature. It carried out in 50 degrees C, impressing a current by 0.02 A/step and 1 step/min. The obtained current-voltage curve is shown in drawing 3 (a). When PPD achieves the function of the anion exchange film, as a result of water's generating inside the Nafion film and the touching film and barring desiccation of the film, the good fuel cell property was observed.

(PPD electrolytic polymerization method) The dipping of the platinum catalyst support carbon electrode is carried out into the 0.115 M sulfuric-acid water solution of 50 mM alt.phenylenediamine, and a platinum electrode is set to a room temperature by using a silver electrode as a reference electrode at a counter electrode. - A potential cycle is bet by potential within the limits of 0.310-1.110V, and it is on the front face of a platinum catalyst support carbon electrode. The PPD polymerization coat was made to form. It is 0.1 M about this. After dipping in aqueous ammonia and permuting sulfate ion by the hydroxide ion, it was pure and washed. The potential cycle was able to apply the thickness of the electrolytic polymerization film, and it was able to be adjusted in the direction.

[0016] Example 2

the above-mentioned fuel cell single cel -- temperature it sets at 50 degrees C -- 0.2 A/cm<sup>2</sup> -- and -- The fixed current density of 0.4 A/cm<sup>2</sup> was impressed. At this time, it is gas pressure. One atmospheric pressure and a quantity of gas flow are a hydrogen utilization factor by the side of an anode. Ratio of oxygen utilization by the side of 70% and a cathode It supplied so that it might become 40%. this condition 0.2 A/cm<sup>2</sup> -- and -- 0.4 A/cm<sup>2</sup> The relation of the cel electrical-potential-difference pair time amount at the time of impressing fixed current density is shown in drawing 4 (a) and drawing 5 (a). As a result of maintaining a membranous damp or wet condition also in the conditions of desiccation hydrogen and desiccation oxygen gas, it was able to check that an early high cel voltage output was maintained and good output characteristics were obtained also with high current density.

[0017] The example of a comparison

Except having used for both the electrode which does not attach PPD the anode and cathode side, also in the example 1, same actuation was completely performed, the single cel was constituted, and the current-voltage curve was measured. The result is shown in drawing 3 (b). To in the case of an example 1, water generating inside the Nafion film and the touching film, when PPD achieves the function of the anion exchange film, desiccation of the film being barred, and a good current-voltage curve being shown, since it was the usual fuel cell configuration only using the Nafion film which is cation exchange membrane in this case, desiccation of the film progressed by operation of only a dry gas, and only the low result of a current and the voltage characteristic was obtained as a result. moreover -- if it can set in the example 2 -- the same conditions -- 0.2 A/cm<sup>2</sup> -- and -- 0.4 A/cm<sup>2</sup> The relation of the cel electrical-potential-difference pair time amount at the time of impressing fixed current density is shown in drawing 4 (b) and drawing 5 (b). By operation of only a dry gas, it turned out similarly that desiccation of the film progressed and only the cel electrical potential difference low as a result was obtained here.

[0018]

[Effect of the Invention] In the fuel cell of this invention, in order that water may generate in the interior of a poly membrane, when water generates on the outside of the conventional poly membrane, a membranous damp or wet condition can keep it efficient. Although water is consumed, since this is compensated by diffusion of the water generated in the location where cation exchange membrane and the anion exchange film touch, water will be supplied as a result, and since a humidifier is not needed, miniaturization of a fuel cell can be attained. Furthermore, since the cathode catalyst in this invention touches the anion exchange film, it is as having stated above that the thing [ as / in the conventional technique ] which it is not necessary to touch the cation exchange membrane of strong acid nature, and the width of face of selection of a catalyst also spreads is expected.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is drawing showing the conventional polymer electrolyte fuel cell.

[Drawing 2] It is drawing showing the bipolar membrane type fuel cell of this invention.

[Drawing 3] It is drawing showing the relation of the current potential when using this invention and the conventional solid-state poly membrane.

[Drawing 4] It is drawing showing the cel electrical potential difference when impressing a fixed current, and the relation of time amount.

[Drawing 5] It is drawing showing the cel electrical potential difference when throat-izing a fixed current, and the relation of time amount.

[Description of Notations]

It is the result of showing the case where Nafion and PPD are used.

b It is the result of using only Nafion.

----- [a procedure revision]

[Filing Date] May 31, Heisei 12 (2000. 5.31)

[Procedure amendment 1]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] Whole sentence

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[Document Name] Specification

[Title of the Invention] The solid-state polyelectrolyte film and the bipolar membrane type fuel cell using this

[Claim(s)]

[Claim 1] The polymer electrolyte fuel cell characterized by being joined by the means chosen from the thermocompression bonding of the ingredient with which the amount of [ of cation exchange membrane and the anion exchange film ] joint constitutes cation exchange membrane and the anion exchange film, mixing, the cast, a blend, an interfacial polymerization, and copolymerization in the polymer electrolyte fuel cell which separates and installs an anode (a hydrogen pole or fuel electrode) and a cathode (an oxygen pole or air pole), and installs the electrolyte membrane which consists of cation exchange membrane and an anion between them.

[Claim 2] The polymer electrolyte fuel cell according to claim 1 with which cation exchange membrane is characterized by the perfluorocarbon sulfonic acid film and the anion exchange film being the poly

alt.phenylenediamines.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a bipolar membrane type fuel cell.

[0002]

[Description of the Prior Art] A fuel cell is energy conversion equipment which can be made to be able to pass through the inside of the external circuit of a fuel cell the electron generated or consumed in that case, and can take out the electrical and electric equipment by making the oxygen gas (or air) for oxidizing the hydrogen gas (or other fuel gas) and it used as a fuel oxidize or return on the electrode which constitutes a catalyst, respectively. In order for an electron to take a round all over the external circuit of a fuel cell, when the ion which is electric support moves to the catalyst electrode (a cathode, an oxygen pole, or air pole) of another side from a catalyst electrode (an anode, a hydrogen pole, or fuel electrode) into a cell, the electron which flows an external circuit needs to be electrically set off against the ion which flows the inside of a cell. The medium used when this ion passes through the inside of a cell is called electrolyte. The thing various type is developed by the fuel cell according to the electrolytic class, and the thing using the polyelectrolyte film is called a polymer electrolyte fuel cell to it. the description of this type of fuel cell has an operating temperature as low as 70-100 degrees C to a very high top as compared with the fuel cell of a maximum of 1 W/cm<sup>2</sup> and the type of others [ energy density / which can be taken out ], and is easy to miniaturize -- etc. -- it is characteristic, promising \*\* is carried out as future electric vehicle, home stationing power source, etc., and development is furthered.

[0003] The basic configuration of this cell is as being shown in drawing 1. Let the catalysts which supported the VIII group metal and the catalyst particle which mainly consists of platinum etc. in the shape of a carbon particle be a hydrogen pole and an oxygen pole by this cell. And on this cell, it has the gas chamber which consists of the gas diffusion electrode for contacting gas for these catalysts, a gas flow channel, gas installation piping, etc., and an anode and the catalyst electrode of a cathode are the structures joined to the both sides of the polyelectrolyte film, and this forms the film and an electrode zygote.

Although it is common to use the cation exchange membrane which is conductive as this polyelectrolyte film to the hydrogen ion which is + ion and it is marketed conventionally, as an example, the Nafion film (DuPont company) etc. is known. Although the polyelectrolyte film can also constitute a polymer electrolyte fuel cell using the anion exchange film with the hydroxide-ion conductivity which is - ion, since the direction of cation exchange membrane is excellent as an ingredient in respect of ion conductivity, endurance, etc., many things using cation exchange membrane have been developed overwhelmingly. This polyelectrolyte film is a water polymer, and in order to discover the outstanding ion conductivity, the need has prevented desiccation of the film as much as possible. Therefore, it faced introducing hydrogen gas (or other fuel gas) and oxygen gas (or air) in a cell, and the equipment called a humidifier was connected, when gas passed along this, the steam was sent into gas, it considered as the humid gas in the condition that the steam was included in the saturation state, and when the humid gas contacts the polyelectrolyte film, moisture was supplied to the film and has prevented desiccation of the film. however , by this method , the tooth space of a humidifier other than the body of a fuel cell be needed , and when request of want to constitute the whole fuel cell system in a compact will not only be disregard , but it be going to operate the fuel cell so that it could respond to the rapid output change under the time of the start of a cell , or operation , the temperature imitation nature of a humidifier be enough , and when operate the system of a fuel cell , difficulty had arise . These problems had become the neck of development when it was going to use a fuel cell for an electric vehicle etc. especially.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The technical problem of this invention is offering the fuel cell which used the polyelectrolyte film.

[0005]

[Means for Solving the Problem] this invention persons by combining the cation exchange membrane and the anion exchange film which were known conventionally, and joining in a fuel cell If it is used as a solid-state polyelectrolyte, water will generate near a membranous joint. A solid-state poly membrane is maintained at a damp or wet condition by operation of this water, consequently it stops drying a solid-state poly membrane, it finds out that it becomes unnecessary to form the humidifier conventionally needed for the fuel cell, and came to complete this invention.

[0006] That is, according to this invention, the next invention is offered. In the polymer electrolyte fuel cell which separates and installs an anode (a hydrogen pole or fuel electrode) and a cathode (an oxygen pole or

air pole), and installs the electrolyte membrane which consists of cation exchange membrane and an anion between them. The thermocompression bonding of the ingredient with which the amount of [ of cation exchange membrane and the anion exchange film ] joint constitutes cation exchange membrane and the anion exchange film, The polymer electrolyte fuel cell characterized by being joined by the means chosen from mixing, the cast, a blend, an interfacial polymerization, and copolymerization, It reaches. Polymer electrolyte fuel cell of said publication with which cation exchange membrane is characterized by the perfluorocarbon sulfonic acid film and the anion exchange film being the poly alt.phenylenediamines.

[0007]

[Embodiment of the Invention] The poly membrane which is the electrolyte used for the polymer electrolyte fuel cell of this invention is prepared between the electrodes which consist of an anode and a cathode, and the anion exchange film is collectively used for it with cation exchange membrane. This structure is as being shown in drawing 2.

[0008] What is used for the fuel cell can be used for an electrode. Specifically, what supported the catalyst is used for a carbon particle. A platinum catalyst, platinum and a ruthenium alloy, other precious metal catalysts, or an organometallic complex catalyst is used for a catalyst. Generally the amount of catalysts supported is an electrode, although set suitably. The thing of the range per [ 0.01 ] 1 cm<sup>2</sup> - of 1 mg is used. In addition, the carbon particle which supported repellents and binders, such as a Teflon particle, with the catalyst, the ingredient which base materials, such as carbon paper and a carbon cross, were made to fix these further, and has improved circulation of gas can be mentioned as an electrode material.

[0009] Cation exchange membrane is prepared in contact with the anode electrode. It can use, if it is the solid-state polyelectrolyte to which a cation (hydrogen ion which is + ion) can be moved as cation exchange membrane. A concrete target can mention fluorine system ion exchange membranes, such as perfluorocarbon sulfonic acid film and perfluorocarbon carboxylic-acid film, the polybenzimidazole film into which the phosphoric acid was infiltrated, the polystyrene sulfonic acid film, the sulfonic acid-ized styrene vinylbenzene copolymer film, etc.

[0010] It can use, if it is the solid-state polyelectrolyte to which an anion (hydroxide ion which is - ion) can be moved as anion exchange film. Specifically, the film of a solid-state polyelectrolyte is prepared in the field which attaches the catalyst by using an electrolytic polymerization method etc. and covering in the poly alt.phenylenediamine (it is hereafter written as PPD). As a polymerization reaction for covering, it is not restricted to an electrolytic polymerization method and various approaches can be suitably used according to selections of a monomer, such as a plasma polymerization, a liquid phase polymerization, and solid state polymerization. It can dip directly into a polymer and can also be made to adhere to a front face. The amount from which coverage generally becomes 1 - 2 mg/cm<sup>2</sup> at least is needed. What was known from the former, such as a fluorine system ion exchange membrane which, in addition to this, has an ammonium salt derivative radical, vinylbenzene polymer film which has an ammonium salt derivative radical, and film which aminated the chloro methyl styrene vinylbenzene copolymer, can be used.

[0011] The purpose is attained by arranging and installing cation exchange membrane and the anion exchange film so that it may live together. These conditions of living together need to make it a clearance etc. not generated as much as possible. In order to make it not produce such a clearance etc., it is effective to see from both film and to make it joined. The chemical means of physical means, such as thermocompression bonding and mixing, the solvent cast, a blend, an interfacial polymerization, and copolymerization is used for junction.

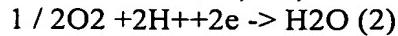
Actuation of thermocompression bonding is performed as follows. the electrode which specifically attached PPD, and the electrode (all are area 5 cm<sup>2</sup>) which is not attached -- it prepares one sheet at a time, respectively, the catalyst spreading side of an electrode is confronted in the center of the Nafion film which carried out clarification processing, and it inserts, and applying a load to the electrode surface of both sides, specific time amount maintenance can be carried out with a hotpress, and the film and an electrode zygote can be created by carrying out thermocompression bonding. The combination of the cation exchange membrane and the anion exchange film in this invention does not have to have structure (bipolar film) of thickness [ as / in drawing 2 ] with the film of both kinds which by the way surely touches a boundary clearly, and was stretched. The condition which may be the structure (mosaic membrane) which mixed together in the membranous direction of a cross section mutually, and it had, and was mixed in the field used as the polyelectrolyte film in a fuel cell, the blended condition, or the thing combined from the phase of composition of a cation exchange radical and an anion exchange group as a copolymer is also contained.

[0012] The above "mixing, the solvent cast, a blend, an interfacial polymerization, and copolymerization" is a means to all form a joint, forms the film of either cation exchange membrane or the anion exchange film,

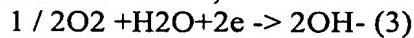
and forms a joint in the film with the aforementioned means. These means are the means or approaches which were learned well in the field of polymer processing or macromolecule composition. The joint of cation exchange membrane and the anion exchange film is formed using such a means. A joint is completed by while accepting it to this joint otherwise, and forming cation exchange membrane or the anion exchange film in it. "Mixing" mixes a different particulate matter and a different liquid, and means obtaining a homogeneous particulate matter and a homogeneous liquid. In junction of this invention, the film is formed with the liquefied matter of the component of the film of either cation exchange membrane or the anion exchange film, on it, it is liquid, homogeneity is made to mix the component of cation exchange membrane and the anion exchange film, a joint is formed, and, otherwise, it is the thing which while will accept and is depended on the component of cation exchange membrane or the anion exchange film and which is liquefied, supplies and forms the film on it. The "solvent cast" means slushing and carrying out the polymerization of the monomer or prepolymer of a liquid to a mold. In the case of this invention, a mold is formed beforehand, one of membranous monomers or prepolymers of a liquid of a component of cation exchange membrane or the anion exchange film are slushed into the type of inside, then the monomer or prepolymer of a liquid of cation exchange membrane and the anion exchange film is slushed, a joint is formed, next, elsewhere, I will accept it, the liquefied monomer or liquefied prepolymer by the component of cation exchange membrane or the anion exchange film is supplied, and the film is formed. [ of a component ] "A blend" means mixing two kinds of macromolecule materials. In the case of this invention, the film is formed with the liquefied matter by the component of the film of either cation exchange membrane or the anion exchange film, next it is liquefied, and supplies, the component of cation exchange membrane and the anion exchange film is mixed, a joint is formed in the condition, further, elsewhere, it is liquefied, the component of cation exchange membrane or the anion exchange film is supplied, and while I will accept it forms the film. A "interfacial polymerization" means the polycondensation reaction performed by the interface of both solvents between 2 functionality components dissolved in two kinds of solvents (water, organic solvent, etc.) which do not dissolve mutually, respectively. In the case of this invention, a joint is formed by forming the film with the liquefied matter by the component of the film of either cation exchange membrane or the anion exchange film, making two kinds of solvents dissolve the component of cation exchange membrane and the anion exchange film on it, and performing an interfacial polymerization. Next, it is liquefied, the component of cation exchange membrane or the anion exchange film is supplied, and while I will accept it forms the film in others. "Copolymerization" means the reaction which generates the polymer which made the configuration unit two or more kinds of monomers. In the case of this invention, a joint is formed by forming the film with the liquefied matter by the component of the film of either cation exchange membrane or the anion exchange film, next performing copolymerization by the component of cation exchange membrane and the anion exchange film. And next, it is liquefied, the component of cation exchange membrane or the anion exchange film is supplied, and while I will accept it forms the film in others.

[0013] Using the poly membrane in this invention combining cation exchange membrane and the anion exchange film, the reaction in an anode and a cathode is as follows. The reaction in an anode,  
 $H_2 \rightarrow 2H^{++} + 2e^-$  (1)

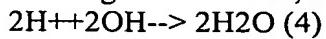
It comes out. Moreover, a hydrogen ion is carried toward a cathode in the inside of cation exchange membrane. About the reaction in these anodes, and migration of a cation, it is the same as that of the case of the anode and film joint of the conventional fuel cell. The reaction which occurs on the catalyst which touches a cathode, i.e., the anion exchange film, is seen with the conventional fuel cell,



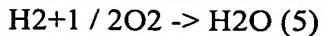
It is not \*\*\*\*\*,



It is the reaction come out of and expressed. The generated hydroxide ion meets with the hydrogen ion which flowed the inside of the anion exchange film toward the anode, and has flowed the inside of cation exchange membrane toward a cathode in the part with which cation exchange membrane and the anion exchange film coexist, and generates water. The reaction is as follows.



The overall reaction which occurs within a fuel cell,



When it comes out, and is and sees by the whole cell, there are no conventional reaction and conventional change in a cell.

[0014] In the conventional fuel cell, the water which is an end product was emitted with the cathode, the

part permeated in the poly membrane through the interface of a cathode and the film, and other parts entered into the gas which passes through the inside of a cathode chamber, and had escaped besides the system as shown in drawing 1. Therefore, desiccation of a poly membrane tends to take place, and as it mentioned above in order to prevent it, it is necessary to add a humidifier. It is as having already described this.

[0015] In the fuel cell of this invention, in order that water may generate by the reaction (4) in the interior of a poly membrane, when water generates like a reaction (2) on the outside of a poly membrane, a membranous damp or wet condition is kept efficient. Moreover, although water is consumed at a reaction (3), since this is compensated by diffusion of the water generated in the location where cation exchange membrane and the anion exchange film touch, water will be supplied as a result. Furthermore, since the cathode catalyst in this invention touches the anion exchange film, the thing [ as / in the conventional technique ] which it is not necessary to touch the cation exchange membrane of strong acid nature, and the width of face of selection of a catalyst also spreads is expected. For example, it also becomes possible to use the nickel system catalyst used on the oxygen pole of alkaline fuel cells, a silver system catalyst, gold, a platinum alloy catalyst, etc. Moreover, the organometallic complex which shows the outstanding oxygen reduction ability as one of the alternative catalysts of the platinum in an oxygen pole is considered. Although the cobalt SAREN compound catalyst was that example, this catalyst had the trouble of causing an activity fall, in the acid medium. The advantage which can use the above-mentioned catalyst for a cathode catalyst is opened by using the anion exchange film in which alkalescence is shown.

[0016]

[Example] Example 1

The electrode (1 mg/cm<sup>2</sup> Pt support carbon electrode) which applied to one side of carbon paper the platinum catalyst (trade name 20 wt% Pt/Vulcan XC -72) supported to the carbon particle was cut in the magnitude of 2.3 cm angles, and it covered with the electrolytic polymerization method which shows the poly alt.phenylenediamine (it is hereafter written as PPD) in the field which attaches the catalyst below. It is marketing to this field. Only the amount from which the Nafion polymer becomes 1 - 2 mg/cm<sup>2</sup> was applied, and 5 % Nafion solution was dried. To moreover, the catalyst support carbon paper electrode of 2.3 cm angles size which does not independently attach PPD The electrode which applied only the amount from which the Nafion polymer becomes 1 - 2 mg/cm<sup>2</sup>, and dried 5 % Nafion solution was prepared. Next, it processed in 2 % hydrogen-peroxide-solution solution which made 5 cm angles cut and boil commercial Nafion 117 film, the dipping was carried out 1 night into [ after removing the impurity in the film ] the 0.1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> water solution, and it considered as the hydrogen ion type film, and was kept. the electrode which attached above-mentioned PPD, and the electrode (all are area 5 cm<sup>2</sup>) which is not attached -- it prepared one sheet at a time, respectively, the catalyst spreading side of an electrode was confronted in the center of Nafion 117 film which carried out clarification processing, and it inserted, and applying the load of about 200 kg to the electrode surface of 5 cm<sup>2</sup>, it held for 90 seconds at 135 degrees C with the hotpress, and the film and an electrode zygote were created by carrying out thermocompression bonding. This is included in a fuel cell single cel testing device, the electrode side which attached an anode and PPD for the electrode side which does not attach PPD is used as a cathode, the overnight style of the nitrogen gas humidified at first was carried out to each electrode chamber, and humidity of the film was carried out. Then, the current-voltage curve was measured, making the oxygen gas which does not humidify the hydrogen gas which is not humidified an anode side flow into a cathode side. Gas pressure at this time One atmospheric pressure and a quantity of gas flow are an anode side. 50 ml/min side, cathode side It considered as 100 ml/min.

Measurement is cel temperature. It carried out in 50 degrees C, impressing a current by 0.02 A/step and 1 step/min. The obtained current-voltage curve is shown in drawing 3 (a). When PPD achieves the function of the anion exchange film, as a result of water's generating inside the Nafion film and the touching film and barring desiccation of the film, the good fuel cell property was observed.

(PPD electrolytic polymerization method) The dipping of the platinum catalyst support carbon electrode is carried out into the 0.115 M sulfuric-acid water solution of 50 mM alt.phenylenediamine, and a platinum electrode is set to a room temperature by using a silver electrode as a reference electrode at a counter electrode. - A potential cycle is bet by potential within the limits of 0.310-1.110V, and it is on the front face of a platinum catalyst support carbon electrode. The PPD polymerization coat was made to form. It is 0.1 M about this. After dipping in aqueous ammonia and permuting sulfate ion by the hydroxide ion, it was pure and washed. The potential cycle was able to apply the thickness of the electrolytic polymerization film, and it was able to be adjusted in the direction.

[0017] Example 2

the above-mentioned fuel cell single cel -- temperature it sets at 50 degrees C -- 0.2 A/cm<sup>2</sup> -- and -- The

fixed current density of 0.4 A/cm<sup>2</sup> was impressed. At this time, it is gas pressure. One atmospheric pressure and a quantity of gas flow are a hydrogen utilization factor by the side of an anode. Ratio of oxygen utilization by the side of 70% and a cathode It supplied so that it might become 40%. this condition 0.2 A/cm<sup>2</sup> -- and -- 0.4 A/cm<sup>2</sup> The relation of the cel electrical-potential-difference pair time amount at the time of impressing fixed current density is shown in drawing 4 (a) and drawing 5 (a). As a result of maintaining a membranous damp or wet condition also in the conditions of desiccation hydrogen and desiccation oxygen gas, it was able to check that an early high cel voltage output was maintained and good output characteristics were obtained also with high current density.

[0018] The example of a comparison

Except having used for both the electrode which does not attach PPD the anode and cathode side, also in the example 1, same actuation was completely performed, the single cel was constituted, and the current-voltage curve was measured. The result is shown in drawing 3 (b). To in the case of an example 1, water generating inside the Nafion film and the touching film, when PPD achieves the function of the anion exchange film, desiccation of the film being barred, and a good current-voltage curve being shown, since it was the usual fuel cell configuration only using the Nafion film which is cation exchange membrane in this case, desiccation of the film progressed by operation of only a dry gas, and only the low result of a current and the voltage characteristic was obtained as a result. moreover -- if it can set in the example 2 -- the same conditions -- 0.2 A/cm<sup>2</sup> -- and -- 0.4 A/cm<sup>2</sup> The relation of the cel electrical-potential-difference pair time amount at the time of impressing fixed current density is shown in drawing 4 (b) and drawing 5 (b). By operation of only a dry gas, it turned out similarly that desiccation of the film progressed and only the cel electrical potential difference low as a result was obtained here.

[0019]

[Effect of the Invention] In the fuel cell of this invention, in order that water may generate in the interior of a poly membrane, when water generates on the outside of the conventional poly membrane, a membranous damp or wet condition can keep it efficient. Although water is consumed, since this is compensated by diffusion of the water generated in the location where cation exchange membrane and the anion exchange film touch, water will be supplied as a result, and since a humidifier is not needed, miniaturization of a fuel cell can be attained. Furthermore, since the cathode catalyst in this invention touches the anion exchange film, it is as having stated above that the thing [ as / in the conventional technique ] which it is not necessary to touch the cation exchange membrane of strong acid nature, and the width of face of selection of a catalyst also spreads is expected.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is drawing showing the conventional polymer electrolyte fuel cell.

[Drawing 2] It is drawing showing the bipolar membrane type fuel cell of this invention.

[Drawing 3] It is drawing showing the relation of the current potential when using this invention and the conventional solid-state poly membrane.

[Drawing 4] It is drawing showing the cel electrical potential difference when impressing a fixed current, and the relation of time amount.

[Drawing 5] It is drawing showing the cel electrical potential difference when throat-izing a fixed current, and the relation of time amount.

[Description of Notations]

It is the result of showing the case where Nafion and PPD are used.

b It is the result of using only Nafion.

---

[Translation done.]

# SOLID POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE AND BIPOLAR MEMBRANE FUEL CELL USING IT

**Patent number:** JP2000251906  
**Publication date:** 2000-09-14  
**Inventor:** OKADA TATSUHIRO; SON RITSUKEN; JOERGEN DAARE; MITSUTA KENRO  
**Applicant:** AGENCY IND SCIENCE TECHN  
**Classification:**  
- **international:** H01M8/02; H01M8/02; (IPC1-7): H01M8/02  
- **european:**  
**Application number:** JP19990052501 19990301  
**Priority number(s):** JP19990052501 19990301

[Report a data error here](#)

## Abstract of JP2000251906

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a fuel cell using a polymer electrolyte membrane by forming a joining part of a cation exchange membrane and an anion exchange membrane with a material constituting the cation exchange membrane and the anion exchange membrane. **SOLUTION:** A cation exchange membrane is arranged so as to come in contact with an anode, and as the cation exchange membrane, an fluorine base ion exchange membrane such as a perfluorocarbon sulfonic acid membrane or a perfluorocarboxylic acid membrane, a phosphoric acid impregnated polybenzimidazole membrane, polystyrene sulfonic acid membrane, or sulfonated styrene.vinyl benzene copolymer membrane is used. As an anion exchange membrane, a solid polymer electrolyte membrane whose catalyst carried surface is covered with polyorthophenylenediamine(PPD) by electrolytic polymerization is used. Joining is conducted by thermocompression bonding, a physical means such as mixing, solvent cast, blend, interface polymerization, or a chemical means such as co-polymerization.

---

Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-251906

(P2000-251906A)

(43)公開日 平成12年9月14日 (2000.9.14)

(51) Int.Cl.

H 01 M 8/02

識別記号

F I

H 01 M 8/02

テマコード(参考)

P 5 H 0 2 6

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 13 頁)

(21)出願番号 特願平11-52501

(22)出願日 平成11年3月1日 (1999.3.1)

(71)出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(72)発明者 岡田 達弘

茨城県つくば市東1丁目1番工業技術院物質工学工業技術研究所内

(72)発明者 孫 立賢

茨城県つくば市東1丁目1番工業技術院物質工学工業技術研究所内

(74)指定代理人 220000390

工業技術院物質工学工業技術研究所長

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 固体高分子電解質膜及びこれを用いたバイポーラ膜型燃料電池

(57)【要約】

【課題】新規な高分子電解質膜及び新規な高分子電解質膜を用いた燃料電池の提供

【解決手段】カチオン交換膜からなる固体高分子膜とアニオン交換膜からなる固体高分子膜を組み合わせた燃料電池用固体高分子電解質膜及びこれを用いた燃料電池。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】カチオン交換膜からなる固体高分子膜とアニオン交換膜からなる固体高分子膜を組み合わせたことを特徴とする燃料電池用固体高分子電解質膜。

【請求項2】カチオン交換膜がパーカーフルオロカーボンスルフォン酸膜、アニオン交換膜がポリオルトフェニレンジアミンであり、両者は接合されていることを特徴とする請求項1記載の燃料電池用固体高分子電解質膜。

【請求項3】固体高分子型燃料電池において、アノード（水素極または燃料極）とカソード（酸素極または空気極）とを隔てて設置し、その間に電解質膜として用いられる高分子膜の部分に、カチオン交換膜からなる固体高分子膜とアニオン交換膜からなる固体高分子膜を接合した、固体高分子電解質膜を用いたことを特徴とする燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、固体高分子電解質膜及びこれを用いたバイボーラ膜型燃料電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】燃料電池は、燃料となる水素ガス（あるいは他の燃料ガス）とそれを酸化させるための酸素ガス（あるいは空気）とをそれぞれ触媒を構成する電極上で酸化あるいは還元させることにより、その際に生成あるいは消費される電子を、燃料電池の外部回路中を通して電気を取り出すことができる、エネルギーを取り出す装置である。燃料電池の外部回路中を、電子が一巡するためには、電池内において電気の担体であるイオンは触媒電極（アノードまたは水素極または燃料極）から他方の触媒電極（カソードまたは酸素極または空気極）へと移動することにより、外部回路を流れる電子は電池内を流れるイオンと電気的に相殺される必要がある。このイオンが電池内を通過するときに用いられる媒体を電解質という。燃料電池には電解質の種類に応じて様々なタイプのものが開発されており、高分子電解質膜を用いたものは固体高分子型燃料電池と呼ばれるものである。このタイプの燃料電池の特徴は、取り出せるエネルギー密度が最大 $1\text{W/cm}^2$ と他のタイプの燃料電池に比して非常に高い上に動作温度が $70\sim100^\circ\text{C}$ と低く、また小型化が容易である等の特徴があり、将来の電気自動車や家庭用定置電源等として有望視され、開発が進められている。

【0003】この電池の基本構成は、図1に示す通りである。この電池では、VII族金属、主として白金等からなる触媒粒子を炭素粒子状に担持した触媒を水素極及び酸素極とする。そして、この電池にはこれらの触媒にガスを接触させるためのガス拡散電極、ガスフローチャンネル、ガス導入配管等からなるガスチャンバーを有しており、アノード及びカソードの触媒電極は高分子電解質膜の両側に接合した構造であり、これは膜・電極接合体を形成している。この高分子電解質膜としては、ナイオ

ンである水素イオンに対し伝導性のあるカチオン交換膜を用いるのが一般的であり、従来市販されているものの例としてはナフィオン膜（DuPont社）等が知られている。高分子電解質膜は、一イオンである水酸イオン伝導性のあるアニオン交換膜を用いて、固体高分子型燃料電池を構成することも可能であるが、カチオン交換膜の方がイオン伝導性や耐久性等の点で材料として優れているため、圧倒的にカチオン交換膜を用いたものが多く開発されてきている。この高分子電解質膜は含水ポリマーであり、優れたイオン伝導性を発現するためには膜の乾燥を極力防ぐことが必要がある。そのため、水素ガス（あるいは他の燃料ガス）及び酸素ガス（あるいは空気）を電池内に導入するに際し、加湿器と呼ばれる装置を接続し、ここをガスが通る際にガスに水蒸気が送り込まれ、水蒸気を飽和状態に込んだ状態の湿潤ガスとされ、その湿潤ガスが高分子電解質膜に接触することによって水分が膜に供給され膜の乾燥を防いでいる。しかしこの方式では燃料電池本体の他に加湿器のスペースが必要となり、燃料電池システム全体をコンパクトに構成したいといいう要望を無視することになるのみならず、電池のスタート時や運転中の急激な出力変化に対応できるよう燃料電池を操作しようとすると、加湿器の温度追随性が十分でなく、燃料電池のシステムを操作する上で困難が生じていた。特に、燃料電池を電気自動車等に利用しようとするときには、これらの問題が開発のネックとなっていた。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、新規な高分子電解質膜及び新規な高分子電解質膜を用いた燃料電池を提供することである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、燃料電池において、従来より知られていた、カチオン交換膜とアニオン交換膜を組み合わせ接合することにより、固体高分子電解質として使用すると、膜の接合部付近で水が生成し、この水の作用により固体高分子膜は湿潤状態に保たれ、その結果、固体高分子膜は乾燥しなくなり、従来燃料電池に必要とされていた加湿器を設ける必要がなくなることを見出して、本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち、本発明によれば、次の発明が提供される。カチオン交換膜からなる固体高分子膜とアニオン交換膜からなる固体高分子膜を組み合わせたことを特徴とする燃料電池用固体高分子電解質膜、カチオン交換膜がパーカーフルオロカーボンスルフォン酸膜、アニオン交換膜がポリオルトフェニレンジアミンであり、両者は接合されていることを特徴とする燃料電池用固体高分子電解質膜、アノード（水素極または燃料極）とカソード（酸素極または空気極）を固体高分子電解質膜を隔てて設置した固体高分子型燃料電池において、前記記載の固体高分子電解質膜を設けたことを特徴とする燃料電池。

## 【0007】

【発明の実施の形態】本発明の、固体高分子型燃料電池に用いられる電解質である高分子膜は、アノードとカソードからなる電極の間に設けられるものであり、カチオン交換膜とともにアニオン交換膜を併せて用いるものである。この構造は、図2に示す通りである。

【0008】電極には、燃料電池に用いられているものを用いることができる。具体的には、カーボン粒子に、触媒を担持したものが用いられる。触媒には白金触媒、白金・ルテニウム合金、その他の貴金属触媒、あるいは有機金属錯体触媒等が用いられる。担持される触媒量は、適宜定められるが、一般には電極  $1 \text{ cm}^2$  当たり  $0.01 \sim 1 \text{ mg}$  の範囲のものが用いられる。この他にも、電極材料として触媒とともにテフロン粒子等の撥水材や粘結剤を担持したカーボン粒子、これらを更にカーボンベーパーやカーボンクロス等の支持体に固着させガスの流通を改善した材料等を挙げることができる。

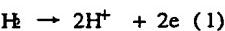
【0009】アノード電極に接してカチオン交換膜が設けられている。カチオン交換膜としては、カチオン (+イオンである水素イオン) を移動させることができる固体高分子電解質であれば、用いることができる。具体的には、パーカルオロカーボンスルфон酸膜やパーカルオロカーボンカルボン酸膜等のフッ素系イオン交換膜、リン酸を含浸させたポリベンズイミダゾール膜、ポリスチレンスルfonyl酸膜、スルfonyl酸化スチレン・ビニルベンゼン共重合体膜等を挙げることができる。

【0010】アニオン交換膜としては、アニオン (-イオンである水酸イオン) を移動させることができる固体高分子電解質であれば、用いることができる。具体的には、触媒についている面にポリオルトフェニレンジアミン（以下、PPDと略記する）を電解重合法などを用いて被覆することにより固体高分子電解質の膜が設けられる。被覆するための重合反応としては、電解重合法に限られるものではなく、プラズマ重合、液相重合、固相重合等モノマーの選択に応じて適宜種々の方法を用いることができる。重合体中に直接浸して表面に付着させることもできる。塗布量は、一般には少なくとも、 $1 \sim 2 \text{ mg/cm}^2$  になる量は必要とされている。そのほかにもアンモニウム塩誘導体基を有するフッ素系イオン交換膜、アンモニウム塩誘導体基を有するビニルベンゼンポリマー膜、クロロメチルスチレン・ビニルベンゼン共重合体をアミノ化した膜等の従来より知られていたものを用いることができる。

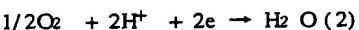
【0011】カチオン交換膜とアニオン交換膜は共存するように並べて設置することにより、目的が達成される。これらの共存する状態は、できるだけ隙間等が生じないようにすることが必要である。このような隙間等を生じないようにするために、双方の膜から見て接合されているようにしておくことが有効である。接合には、熱圧着、機械的圧着、混合等の物理的手段や溶媒キャス

ト、ブレンド、界面重合、共重合等の化学的手段が用いられる。具体的には、PPDをつけた電極及びつけない電極（いずれも面積  $5 \text{ cm}^2$ ）それぞれ1枚ずつを用意し、清浄処理したナフィオン膜の中央に電極の触媒塗布面を対峙させて挟み、両側の電極面に対し加重をかけながらホットプレスにより特定時間保持し、熱圧着することにより膜・電極接合体を作成することができる。本発明におけるカチオン交換膜とアニオン交換膜との組み合わせは、図2における如く両種の膜がある厚さのところで、必ず、明確に境を接して張り合わされた構造（バイボーラ膜）をしている必要はない。膜の断面方向に互いに混ぜ合わされた構造（モザイク膜）であってもよいし、また燃料電池内の高分子電解質膜としてある領域で混合された状態、ブレンドされた状態、あるいはコポリマーとしてカチオン交換基及びアニオン交換基を合成の段階から組み合わせたものも含まれる。

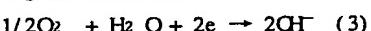
【0012】本発明における高分子膜は、カチオン交換膜及びアニオン交換膜を組み合わせて用いるものであり、アノード及びカソードにおける反応は次の通りである。アノードでの反応は、



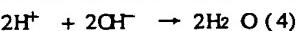
である。また、カチオン交換膜中を水素イオンがカソードに向かって運ばれる。これらアノードにおける反応及びカチオンの移動については、従来の燃料電池のアノード・膜接合部の場合と同様である。カソード、即ちアニオン交換膜に接する触媒上で起きる反応は、従来の燃料電池で見られる、



の反応ではなく、



で表される反応である。生成した水酸イオンは、アニオン交換膜中をアノードに向かって流れ、カチオン交換膜とアニオン交換膜の共存する部分において、カチオン交換膜中をカソードに向かって流れてきた水素イオンと会合し水を生成する。反応は次の通りである。



燃料電池内で起きる全反応は、



であり、電池全体で見ると、従来の電池における反応と変わりはない。

【0013】図1に示されているように、従来の燃料電池では、最終生成物である水はカソードで放出され、その一部はカソードと膜との界面を通して高分子膜内に浸透し、他の一部はカソードチャンバー内を通過するガス中に入り込んで、系外に逃げてしまっていた。そのため高分子膜の乾燥が起こりやすく、それを防ぐため前述したように加湿器を付加する必要があったものである。これについては既に述べたとおりである。

【0014】本発明の燃料電池では、高分子膜の内部において反応(4)により水が生成するために、反応(2)のよ

うに高分子膜の外側で水が生成する場合に比べると、効率よく膜の湿潤状態が保たれる。また反応(3)で水が消費されるが、これはカチオン交換膜とアニオン交換膜の接する場所において生成する水の拡散によって補われる所以、結果として水は補給されることとなる。更に、本発明におけるカソード触媒はアニオン交換膜と接するため、従来技術におけるように強酸性のカチオン交換膜と接する必要がなく、触媒の選択の幅も広がることが期待される。例えば、アルカリ型燃料電池の酸素極において用いられるニッケル系触媒、銀系触媒、金・白金合金触媒等を用いることも可能となる。また、酸素極における白金の代替触媒の一つとして、優れた酸素還元能を示す有機金属錯体が考えられている。コバルトサレン化合物触媒がその例であるが、この触媒は酸性の媒体中では活性低下を起こす問題点があった。弱アルカリ性を示すアニオン交換膜を用いることによってカソード触媒に上記触媒を使用できる利点が開かれる。

## 【0014】

## 【実施例】実施例1

カーボン粒子に担持した白金触媒（商品名20 wt% Pt/Vulcan XC-72）をカーボンペーパーの片側に塗布した電極（1 mg/cm<sup>2</sup> Pt 搅拌カーボン電極）を2.3 mm角の大きさに切り、触媒についている面にポリオルトフェニレンジアミン（以下、PPDと略記する）を以下に示す電解重合法で被覆した。この面に市販の5 %ナフイオン溶液をナフイオンポリマーが1~2 mg/cm<sup>2</sup> になる量だけ塗布し、乾燥した。また別に、PPDをつけない2.3 mm角大の触媒担持カーボンペーパー電極に5 %ナフイオン溶液をナフイオンポリマーが1~2 mg/cm<sup>2</sup> になる量だけ塗布、乾燥した電極を用意した。次に市販ナフイオン117膜を5 cm角に切り、沸騰させた2 %過酸化水素水溶液中で処理し膜中の不純物を除去後、0.1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液中に一夜浸せきして水素イオン型膜とし保管した。上記のPPDをつけた電極及びつけない電極（いずれも面積5 cm<sup>2</sup>）それぞれ1枚ずつを用意し、清浄処理したナフイオン117膜の中央に電極の触媒塗布面を対峙させて挟み、5 cm<sup>2</sup> の電極面に対し約200 kgの加重をかけながらホットプレスにより135°Cで90秒間保持し、熱圧着することにより膜・電極接合体を作成した。これを燃料電池単セル試験装置に組み込み、PPDをつけない電極の側をアノード、PPDをつけた電極の側をカソードとし、最初加湿した窒素ガスをそれぞれの電極チャンバーに一夜流して膜を湿潤させた。その後、加湿しない水素ガスをアノード側、加湿しない酸素ガスをカソード側に流入させながら電流・電圧曲線を測定した。このときのガス圧力は1気圧、ガス流量はアノード側 50 ml/min、カソード側 100 ml/minとした。測定はセル温度50°Cにおいて、電流を0.02 A/step、1 step/minで印加しながら行った。得られた電流・電圧曲線を図3(a)に示す。PPDがアニオン交換膜の機能を果たすことによってナフイオン膜と接する膜の内部で水

が生成し、膜の乾燥が妨げられた結果、良好な燃料電池特性が観察された。

(PPD電解重合法) 50 mMオルトフェニレンジアミンの0.115 M硫酸水溶液中に白金触媒担持カーボン電極を浸せきし、白金電極を対極に、銀電極を参照電極として室温において-0.310~1.110 Vの電位範囲内で電位サイクルをかけ、白金触媒担持カーボン電極の表面上にPPD重合被膜を形成させた。これを0.1 Mアンモニア水に浸して硫酸イオンを水酸イオンに置換した後、純粹で洗浄した。電解重合膜の厚さは電位サイクルのかけ方で調節することができた。

## 【0015】実施例2

上記の燃料電池単セルで温度50°Cにおいて、0.2 A/cm<sup>2</sup>、及び0.4 A/cm<sup>2</sup> の一定電流密度を印加した。このときガス圧力1気圧、ガス流量はアノード側の水素利用率を70% カソード側の酸素利用率を40%となるように供給した。この条件で0.2 A/cm<sup>2</sup>、及び0.4 A/cm<sup>2</sup> の一定電流密度を印加した場合のセル電圧対時間の関係を図4(a)及び図5(a)に示す。乾燥水素及び乾燥酸素ガスの条件においても膜の湿潤状態が保たれる結果、高電流密度でも初期の高いセル電圧出力が維持され、良好な出力特性が得られていることを確認することができた。

## 【0016】比較例

PPDをつけない電極をアノード側、カソード側両方に用いた以外は実施例1におけると全く同様の操作を行って単セルを構成し、電流・電圧曲線を測定した。その結果を図3(b)に示す。実施例1の場合はPPDがアニオン交換膜の機能を果たすことによってナフイオン膜と接する膜の内部で水が生成し、膜の乾燥が妨げられ良好な電流・電圧曲線を示すのに対し、この場合はカチオン交換膜であるナフイオン膜のみを用いた通常の燃料電池構成なので、乾燥ガスのみの運転では膜の乾燥が進み結果として電流・電圧特性の低い結果しか得られなかった。また、実施例2におけると同様な条件で0.2 A/cm<sup>2</sup>、及び0.4 A/cm<sup>2</sup> の一定電流密度を印加した場合のセル電圧対時間の関係を図4(b)及び図5(b)に示す。ここでも同様に、乾燥ガスのみの運転では膜の乾燥が進み結果として低いセル電圧しか得られなかつたことが分かった。

## 【0017】

【発明の効果】本発明の燃料電池では、高分子膜の内部において水が生成するために、従来の高分子膜の外側で水が生成する場合に比べると、効率よく膜の湿潤状態が保つことができる。水が消費されるが、これはカチオン交換膜とアニオン交換膜の接する場所において生成する水の拡散によって補われる所以、結果として水は補給されることとなり、加湿器を必要としないので燃料電池のコンパクト化を図ることができる。更に、本発明におけるカソード触媒はアニオン交換膜と接するため、従来技術におけるように強酸性のカチオン交換膜と接する必要がなく、触媒の選択の幅も広がることが期待されること

は前に述べたとおりである。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来の固体高分子型燃料電池を示す図である。

【図2】本発明のバイポーラ膜型燃料電池を示す図である。

【図3】本発明と従来の固体高分子膜を用いたときの電流電圧の関係を示す図である。

【図4】一定の電流を印加したときのセル電圧と時間の関係を示す図である。

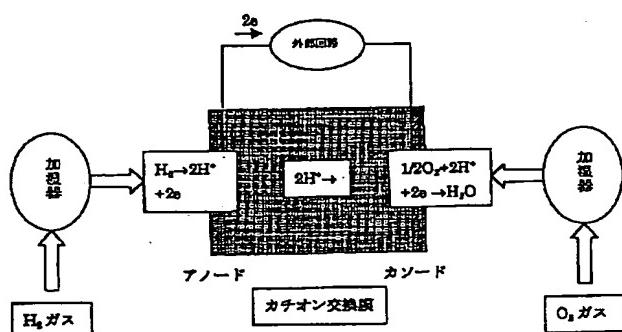
【図5】一定の電流を印加したときのセル電圧と時間の関係を示す図である。

【符号の説明】

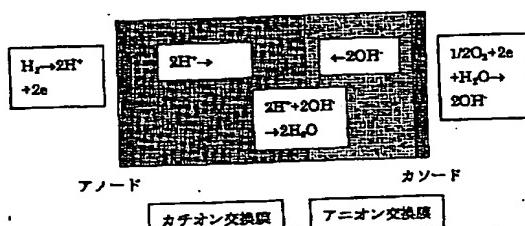
a ナフィオンとPPDを用いた場合を示す結果である。

b ナフィオンのみを用いた結果である。

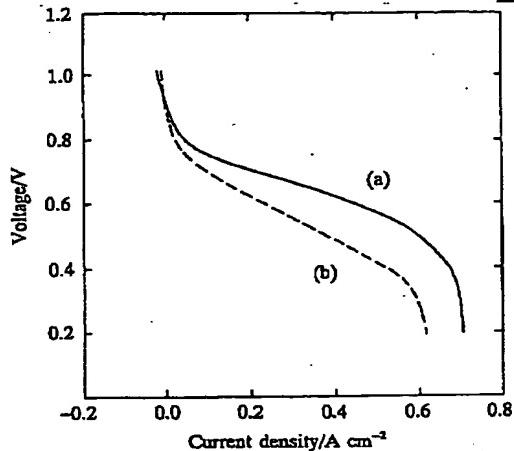
【図1】



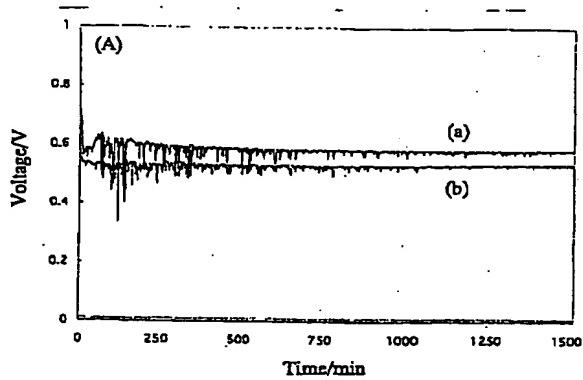
【図2】



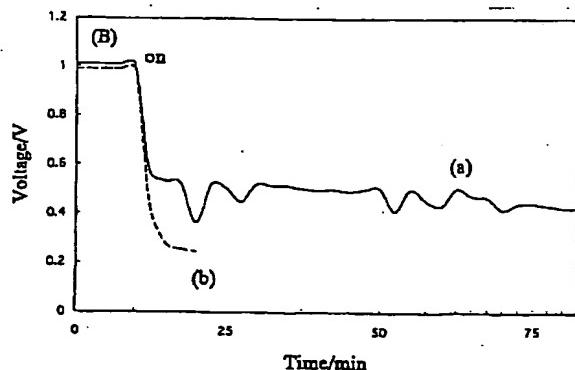
【図3】



【図4】



【図5】



## 【手続補正書】

【提出日】平成11年12月15日(1999.12.15)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】固体高分子電解質膜及びこれを用いたバイポーラ膜型燃料電池

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】アノード(水素極または燃料極)とカソード(酸素極または空気極)とを隔てて設置し、その間にカチオン交換膜とアニオン交換膜からなる電解質膜を設置する固体高分子型燃料電池において、カチオン交換膜とアニオン交換膜が、熱圧着、混合、キャスト、プレンド、界面重合、共重合から選ばれる手段により接合されていることを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【請求項2】カチオン交換膜がパーフルオロカーボンスルfonyl酸膜、アニオン交換膜がポリオルトフェニレンジアミンであることを特徴とする固体高分子型燃料電池。

## 【請求項3】

【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、バイポーラ膜型燃料電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】燃料電池は、燃料となる水素ガス(あるいは他の燃料ガス)とそれを酸化させるための酸素ガス(あるいは空気)とをそれぞれ触媒を構成する電極上で酸化あるいは還元させることにより、その際に生成あるいは消費される電子を、燃料電池の外部回路中を通して電気を取り出すことができる、エネルギー変換装置である。燃料電池の外部回路中を、電子が一巡するためには、電池内において電気の担体であるイオンは触媒電極(アノードまたは水素極または燃料極)から他方の触媒電極(カソードまたは酸素極または空気極)へと移動することにより、外部回路を流れる電子は電池内を流れりイオンと電気的に相殺される必要がある。このイオンが電池内を通過するときに用いられる媒体を電解質という。燃料電池には電解質の種類に応じて様々なタイプのものが開発されており、高分子電解質膜を用いたものは固体高分子型燃料電池と呼ばれるものである。このタイプの燃料電池の特徴は、取り出せるエネルギー密度が最大1W/cm<sup>2</sup>と他のタイプの燃料電池に比して非常に高い上に動作温度が70~100°Cと低く、また小型化が容易である等の特徴があり、将来の電気自動車や家庭用定置電源等として有望視され、開発が進められている。

【0003】この電池の基本構成は、図1に示す通りである。この電池では、MII族金属、主として白金等からなる触媒粒子を炭素粒子状に担持した触媒を水素極及び酸素極とする。そして、この電池にはこれらの触媒にガスを接触させるためのガス拡散電極、ガスフローチャンネル、ガス導入配管等からなるガスチャンバーを有しており、アノード及びカソードの触媒電極は高分子電解質膜の両側に接合した構造であり、これは膜・電極接合体を形成している。この高分子電解質膜としては、+イオンである水素イオンに対し伝導性のあるカチオン交換膜を用いるのが一般的であり、従来市販されているものの例としてはナフィオン膜(DuPont社)等が知られている。高分子電解質膜は、-イオンである水酸イオン伝導性のあるアニオン交換膜を用いて、固体高分子型燃料電池を構成することも可能であるが、カチオン交換膜の方がイオン伝導性や耐久性等の点で材料として優れているため、圧倒的にカチオン交換膜を用いたものが多く開発されてきている。この高分子電解質膜は含水ポリマーであり、優れたイオン伝導性を発現するためには膜の乾燥を極力防ぐことが必要がある。そのため、水素ガス(あるいは他の燃料ガス)及び酸素ガス(あるいは空気)を電池内に導入するに際し、加湿器と呼ばれる装置を接続し、ここをガスが通る際にガスに水蒸気が送り込まれ、水蒸気を飽和状態に込んだ状態の湿潤ガスとされ、その湿潤ガスが高分子電解質膜に接触することによって水分が膜に供給され膜の乾燥を防いでいる。しかしこの方では燃料電池本体の他に加湿器のスペースが必要となり、燃料電池システム全体をコンパクトに構成したいという要望を無視することになるのみならず、電池のスタート時や運転中の急激な出力変化に対応できるように燃料電池を操作しようとすると、加湿器の温度追随性が十分でなく、燃料電池のシステムを操作する上で困難が生じていた。特に、燃料電池を電気自動車等に利用しようとするときには、これらの問題が開発のネックとなっていた。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、高分子電解質膜を用いた燃料電池を提供することである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、燃料電池において、従来より知られていた、カチオン交換膜とアニオン交換膜を組み合わせ接合することにより、固体高分子電解質として使用すると、膜の接合部付近で水が生成し、この水の作用により固体高分子膜は湿潤状態に保たれ、その結果、固体高分子膜は乾燥しなくなり、従来燃料電池に必要とされていた加湿器を設ける必要がなくなることを見出して、本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち、本発明によれば、次の発明が提供される。アノード(水素極または燃料極)とカソード

(酸素極または空気極)とを隔てて設置し、その間にカチオン交換膜とアニオン交換膜からなる電解質膜を設置する固体高分子型燃料電池において、カチオン交換膜とアニオン交換膜が、熱圧着、混合、キャスト、ブレンド、界面重合、共重合から選ばれる手段により接合されていることを特徴とする固体高分子型燃料電池、及びカチオン交換膜がパーフルオロカーボンスルфон酸膜、アニオン交換膜がポリオルトフェニレンジアミンであることを特徴とする前記固体高分子型燃料電池。

## 【0007】

【発明の実施の形態】本発明の、固体高分子型燃料電池に用いられる電解質である高分子膜は、アノードとカソードからなる電極の間に設けられるものであり、カチオン交換膜とともにアニオン交換膜を併せて用いるものである。この構造は、図2に示す通りである。

【0008】電極には、燃料電池に用いられているものを用いることができる。具体的には、カーボン粒子に、触媒を担持したものが用いられる。触媒には白金触媒、白金・ルテニウム合金、その他の貴金属触媒、あるいは有機金属錯体触媒等が用いられる。担持される触媒量は、適宜定められるが、一般には電極  $1\text{ cm}^2$  当たり  $0.01\sim1\text{ mg}$  の範囲のものが用いられる。この他にも、電極材料として触媒とともにテフロン粒子等の撥水材や粘結剤を担持したカーボン粒子、これらを更にカーボンベーパーやカーボンクロス等の支持体に固着させガスの流通を改善した材料等を挙げることができる。

【0009】アノード電極に接してカチオン交換膜が設けられている。カチオン交換膜としては、カチオン(+イオンである水素イオン)を移動させることができる固体高分子電解質であれば、用いることができる。具体的には、パーフルオロカーボンスルfon酸膜やパーフルオロカーボンカルボン酸膜等のフッ素系イオン交換膜、リン酸を含浸させたポリベンズイミダゾール膜、ポリスチレンスルfon酸膜、スルfon酸化スチレン・ビニルベンゼン共重合体膜等を挙げることができる。

【0010】アニオン交換膜としては、アニオン(-イオンである水酸イオン)を移動させることができる固体高分子電解質であれば、用いることができる。具体的には、触媒についている面にポリオルトフェニレンジアミン(以下、PPDと略記する)を電解重合法などを用いて被覆することにより固体高分子電解質の膜が設けられる。被覆するための重合反応としては、電解重合法に限られるものではなく、プラズマ重合、液相重合、固相重合等モノマーの選択に応じて適宜種々の方法を用いることができる。重合体中に直接浸して表面に付着させることもできる。塗布量は、一般には少なくとも、 $1\sim2\text{ mg/cm}^2$  になる量は必要とされている。そのほかにもアンモニウム塩誘導体基を有するフッ素系イオン交換膜、アンモニウム塩誘導体基を有するビニルベンゼンポリマー膜、クロロメチルスチレン・ビニルベンゼン共重合体を

アミノ化した膜等の従来より知られていたものを用いることができる。

【0011】カチオン交換膜とアニオン交換膜は共存するように並べて設置することにより、目的が達成される。これらの共存する状態は、できるだけ隙間等が生じないようにすることが必要である。このような隙間等を生じないようにするために、双方の膜から見て接合されているようにしておくことが有効である。接合には、熱圧着、混合等の物理的手段や溶媒キャスト、ブレンド、界面重合、共重合の化学的手段が用いられる。具体的には、PPDをつけた電極及びつけない電極(いずれも面積  $5\text{ cm}^2$ )それぞれ1枚ずつを用意し、清浄処理したナフィオン膜の中央に電極の触媒塗布面を対峙させて挟み、両側の電極面に対し加重をかけながらホットプレスにより特定時間保持し、熱圧着することにより膜・電極接合体を作成することができる。本発明におけるカチオン交換膜とアニオン交換膜との組み合わせは、図2における如く両種の膜がある厚さのところで、必ず、明確に境を接して張り合わされた構造(バイポーラ膜)をしている必要はない。膜の断面方向に互いに混ぜ合わされた構造(モザイク膜)であってもよいし、また燃料電池内の高分子電解質膜としてある領域で混合された状態、ブレンドされた状態、あるいはコポリマーとしてカチオン交換基及びアニオン交換基を合成の段階から組み合わせたものも含まれる。

【0012】本発明における高分子膜は、カチオン交換膜及びアニオン交換膜を組み合わせて用いるものであり、アノード及びカソードにおける反応は次の通りである。アノードでの反応は、



である。また、カチオン交換膜中を水素イオンがカソードに向かって運ばれる。これらアノードにおける反応及びカチオンの移動については、従来の燃料電池のアノード・膜接合部の場合と同様である。カソード、即ちアニオン交換膜に接する触媒上で起きる反応は、従来の燃料電池で見られる、



の反応ではなく、



で表される反応である。生成した水酸イオンは、アニオン交換膜中をアノードに向かって流れ、カチオン交換膜とアニオン交換膜の共存する部分において、カチオン交換膜中をカソードに向かって流れてきた水素イオンと会合し水を生成する。反応は次の通りである。



燃料電池内で起きる全反応は、



であり、電池全体で見ると、従来の電池における反応と変わりはない。

【0013】図1に示されているように、従来の燃料電

池では、最終生成物である水はカソードで放出され、その一部はカソードと膜との界面を通して高分子膜内に浸透し、他の一部はカソードチャンバー内を通過するガス中に入り込んで、系外に逃げてしまっていた。そのため高分子膜の乾燥が起こりやすく、それを防ぐため前述したように加湿器を付加する必要があったものである。これについては既に述べたとおりである。

【0014】本発明の燃料電池では、高分子膜の内部において反応(4)により水が生成するために、反応(2)のように高分子膜の外側で水が生成する場合に比べると、効率よく膜の湿潤状態が保たれる。また反応(3)で水が消費されるが、これはカチオン交換膜とアニオン交換膜の接する場所において生成する水の拡散によって捕われるので、結果として水は補給されることとなる。更に、本発明におけるカソード触媒はアニオン交換膜と接するため、従来技術におけるように強酸性のカチオン交換膜と接する必要がなく、触媒の選択の幅も広がることが期待される。例えば、アルカリ型燃料電池の酸素極において用いられるニッケル系触媒、銀系触媒、金・白金合金触媒等を用いることも可能となる。また、酸素極における白金の代替触媒の一つとして、優れた酸素還元能を示す有機金属錯体が考えられている。コバルトサレン化合物触媒がその例であるが、この触媒は酸性の媒体中では活性低下を起こす問題点があった。弱アルカリ性を示すアニオン交換膜を用いることによってカソード触媒に上記触媒を使用できる利点が開かれる。

#### 【0015】

##### 【実施例】

###### 実施例 1

カーボン粒子に担持した白金触媒（商品名20 wt% Pt/Vulcan XC-72）をカーボンペーパーの片側に塗布した電極（ $1 \text{ mg/cm}^2$  Pt担持カーボン電極）を $2.3 \text{ cm}$ 角の大きさに切り、触媒のついている面にポリオルトフェニレンジアミン（以下、PPDと略記する）を以下に示す電解重合法で被覆した。この面に市販の5 %ナフイオン溶液をナフイオンポリマーが $1\sim2 \text{ mg/cm}^2$ になる量だけ塗布し、乾燥した。また別に、PPDをつけない $2.3 \text{ cm}$ 角大の触媒担持カーボンペーパー電極に5 %ナフイオン溶液をナフイオンポリマーが $1\sim2 \text{ mg/cm}^2$ になる量だけ塗布、乾燥した電極を用意した。次に市販ナフイオン117膜を $5 \text{ cm}$ 角に切り、沸騰させた2 %過酸化水素水溶液中で処理し膜中の不純物を除去後、 $0.1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中に1夜浸せきして水素イオン型膜とし保管した。上記のPPDをつけた電極及びつけない電極（いずれも面積 $5 \text{ cm}^2$ ）それぞれ1枚ずつを用意し、清浄処理したナフイオン117膜の中央に電極の触媒塗布面を対峙させて挟み、 $5 \text{ cm}^2$ の電極面に対し約 $200 \text{ kg}$ の加重をかけながらホットプレスにより $135^\circ\text{C}$ で90秒間保持し、熱圧着することにより膜・電極接合体を作成した。これを燃料電池単セル試験装置に組み込み、PPDをつけない電極の側をアノード、PPD

つけた電極の側をカソードとし、最初加湿した窒素ガスをそれぞれの電極チャンバーに一夜流して膜を湿潤させた。その後、加湿しない水素ガスをアノード側、加湿しない酸素ガスをカソード側に流入させながら電流・電圧曲線を測定した。このときのガス圧力は1気圧、ガス流量はアノード側 $50 \text{ ml/min}$ 、カソード側 $100 \text{ ml/min}$ とした。測定はセル温度 $50^\circ\text{C}$ において、電流を $0.02 \text{ A/step}$ 、1step/minで印加しながら行った。得られた電流・電圧曲線を図3(a)に示す。PPDがアニオン交換膜の機能を果たすことによってナフイオン膜と接する膜の内部で水が生成し、膜の乾燥が妨げられた結果、良好な燃料電池特性が観察された。

(PPD電解重合法)  $50 \text{ mM}$ オルトフェニレンジアミンの $0.115 \text{ M}$ 硫酸水溶液中に白金触媒担持カーボン電極を浸せきし、白金電極を対極に、銀電極を参照電極として室温において $-0.310\sim1.110 \text{ V}$ の電位範囲内で電位サイクルをかけ、白金触媒担持カーボン電極の表面上にPPD重合被膜を形成させた。これを $0.1 \text{ M}$ アンモニア水に浸して硫酸イオンを水酸イオンに置換した後、純粋で洗浄した。電解重合膜の厚さは電位サイクルのかけ方で調節することができた。

#### 【0016】実施例 2

上記の燃料電池単セルで温度 $50^\circ\text{C}$ において、 $0.2 \text{ A/cm}^2$ 、及び $0.4 \text{ A/cm}^2$ の一定電流密度を印加した。このときガス圧力1気圧、ガス流量はアノード側の水素利用率を70% カソード側の酸素利用率を40%となるように供給した。この条件で $0.2 \text{ A/cm}^2$ 、及び $0.4 \text{ A/cm}^2$ の一定電流密度を印加した場合のセル電圧対時間の関係を図4(a)及び図5(a)に示す。乾燥水素及び乾燥酸素ガスの条件においても膜の湿潤状態が保たれる結果、高電流密度でも初期の高いセル電圧出力が維持され、良好な出力特性が得られていることを確認することができた。

#### 【0017】比較例

PPDをつけない電極をアノード側、カソード側両方に用いた以外は実施例1におけると全く同様の操作を行って単セルを構成し、電流・電圧曲線を測定した。その結果を図3(b)に示す。実施例1の場合はPPDがアニオン交換膜の機能を果たすことによってナフイオン膜と接する膜の内部で水が生成し、膜の乾燥が妨げられ良好な電流・電圧曲線を示すのに対し、この場合はカチオン交換膜であるナフイオン膜のみを用いた通常の燃料電池構成なので、乾燥ガスのみの運転では膜の乾燥が進み結果として電流・電圧特性の低い結果しか得られなかった。また、実施例2におけると同様な条件で $0.2 \text{ A/cm}^2$ 、及び $0.4 \text{ A/cm}^2$ の一定電流密度を印加した場合のセル電圧対時間の関係を図4(b)及び図5(b)に示す。ここでも同様に、乾燥ガスのみの運転では膜の乾燥が進み結果として低いセル電圧しか得られなかつたことが分かった。

#### 【0018】

【発明の効果】本発明の燃料電池では、高分子膜の内部

において水が生成するために、従来の高分子膜の外側で水が生成する場合に比べると、効率よく膜の湿潤状態が保つことができる。水が消費されるが、これはカチオン交換膜とアニオン交換膜の接する場所において生成する水の拡散によって補われるので、結果として水は補給されることとなり、加湿器を必要としないので燃料電池のコンパクト化を図ることができる。更に、本発明におけるカソード触媒はアニオン交換膜と接するため、従来技術におけるように強酸性のカチオン交換膜と接する必要がなく、触媒の選択の幅も広がることが期待されることは前に述べたとおりである。

**【図面の簡単な説明】**

**【手続補正書】**

**【提出日】** 平成12年5月31日 (2000. 5. 31)

**【手続補正1】**

**【補正対象書類名】** 明細書

**【補正対象項目名】** 全文

**【補正方法】** 変更

**【補正内容】**

**【書類名】** 明細書

**【発明の名称】** 固体高分子電解質膜及びこれを用いたバイポーラ膜型燃料電池

**【特許請求の範囲】**

**【請求項1】** アノード（水素極または燃料極）とカソード（酸素極または空気極）とを隔てて設置し、その間にカチオン交換膜とアニオンからなる電解質膜を設置する固体高分子型燃料電池において、カチオン交換膜とアニオン交換膜の接合部分が、カチオン交換膜とアニオン交換膜を構成する材料の熱圧着、混合、キャスト、ブレンド、界面重合、共重合から選ばれる手段により接合されていることを特徴とする固体高分子型燃料電池。

**【請求項2】** カチオン交換膜がパーカルオロカーボンスルフォン酸膜、アニオン交換膜がポリオルトフェニレンジアミンであることを特徴とする**請求項1記載の固体高分子型燃料電池**。

**【発明の詳細な説明】**

**【0001】**

**【発明の属する技術分野】** 本発明は、バイポーラ膜型燃料電池に関する。

**【0002】**

**【従来の技術】** 燃料電池は、燃料となる水素ガス（あるいは他の燃料ガス）とそれを酸化させるための酸素ガス（あるいは空気）とをそれぞれ触媒を構成する電極上で酸化あるいは還元させることにより、その際に生成あるいは消費される電子を、燃料電池の外部回路中を通過させて電気を取り出すことができる、エネルギー変換装置である。燃料電池の外部回路中を、電子が一巡するため

【図1】従来の固体高分子型燃料電池を示す図である。

【図2】本発明のバイポーラ膜型燃料電池を示す図である。

【図3】本発明と従来の固体高分子膜を用いたときの電流電圧の関係を示す図である。

【図4】一定の電流を印加したときのセル電圧と時間の関係を示す図である。

【図5】一定の電流を印加したときのセル電圧と時間の関係を示す図である。

**【符号の説明】**

a ナフィオンとPPDを用いた場合を示す結果である。

b ナフィオンのみを用いた結果である。

には、電池内において電気の担体であるイオンは触媒電極（アノードまたは水素極または燃料極）から他方の触媒電極（カソードまたは酸素極または空気極）へと移動することにより、外部回路を流れる電子は電池内を流れるイオンと電気的に相殺される必要がある。このイオンが電池内を通過するときに用いられる媒体を電解質という。燃料電池には電解質の種類に応じて様々なタイプのものが開発されており、高分子電解質膜を用いたものは固体高分子型燃料電池と呼ばれるものである。このタイプの燃料電池の特徴は、取り出せるエネルギー密度が最大 $1\text{Wcm}^2$ と他のタイプの燃料電池に比して非常に高い上に動作温度が $70\sim100^\circ\text{C}$ と低く、また小型化が容易である等の特徴があり、将来の電気自動車や家庭用定置電源等として有望視され、開発が進められている。

【0003】この電池の基本構成は、図1に示す通りである。この電池では、VII族金属、主として白金等からなる触媒粒子を炭素粒子状に担持した触媒を水素極及び酸素極とする。そして、この電池にはこれらの触媒にガスを接触させるためのガス拡散電極、ガスフローチャンネル、ガス導入配管等からなるガスチャンバーを有しております、アノード及びカソードの触媒電極は高分子電解質膜の両側に接合した構造であり、これは膜・電極接合体を形成している。この高分子電解質膜としては、+イオンである水素イオンに対し伝導性のあるカチオン交換膜を用いるのが一般的であり、従来市販されているものの例としてはナフィオン膜（DuPont社）等が知られている。高分子電解質膜は、-イオンである水酸イオン伝導性のあるアニオン交換膜を用いて、固体高分子型燃料電池を構成することも可能であるが、カチオン交換膜の方がイオン伝導性や耐久性等の点で材料として優れているため、圧倒的にカチオン交換膜を用いたものが多く開発されてきている。この高分子電解質膜は含水ポリマーであり、優れたイオン伝導性を発現するためには膜の乾燥を極力防ぐことが必要がある。そのため、水素ガス（あるいは他の燃料ガス）及び酸素ガス（あるいは空

気)を電池内に導入するに際し、加湿器と呼ばれる装置を接続し、ここをガスが通る際にガスに水蒸気が送り込まれ、水蒸気を飽和状態に含んだ状態の湿潤ガスとされ、その湿潤ガスが高分子電解質膜に接触することによって水分が膜に供給され膜の乾燥を防いでいる。しかしこの方式では燃料電池本体の他に加湿器のスペースが必要となり、燃料電池システム全体をコンパクトに構成したいという要望を無視することになるのみならず、電池のスタート時や運転中の急激な出力変化に対応できるよう燃料電池を操作しようとすると、加湿器の温度追随性が十分でなく、燃料電池のシステムを操作する上で困難が生じていた。特に、燃料電池を電気自動車等に利用しようとするときには、これらの問題が開発のネックとなっていた。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、高分子電解質膜を用いた燃料電池を提供することである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、燃料電池において、従来より知られていた、カチオン交換膜とアニオン交換膜を組み合わせ接合することにより、固体高分子電解質として使用すると、膜の接合部付近で水が生成し、この水の作用により固体高分子膜は湿潤状態に保たれ、その結果、固体高分子膜は乾燥しなくなり、従来燃料電池に必要とされていた加湿器を設ける必要がなくなることを見出して、本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち、本発明によれば、次の発明が提供される。アノード(水素極または燃料極)とカソード(酸素極または空気極)とを隔てて設置し、その間にカチオン交換膜とアニオンからなる電解質膜を設置する固体高分子型燃料電池において、カチオン交換膜とアニオン交換膜の接合部分が、カチオン交換膜とアニオン交換膜を構成する材料の熱圧着、混合、キャスト、ブレンド、界面重合、共重合から選ばれる手段により接合されていることを特徴とする固体高分子型燃料電池、及びカチオン交換膜がパーカルオロカーボンスルフォン酸膜、アニオン交換膜がポリオルトフェニレンジアミンであることを特徴とする前記記載の固体高分子型燃料電池。

## 【0007】

【発明の実施の形態】本発明の、固体高分子型燃料電池に用いられる電解質である高分子膜は、アノードとカソードからなる電極の間に設けられるものであり、カチオン交換膜とともにアニオン交換膜を併せて用いるものである。この構造は、図2に示す通りである。

【0008】電極には、燃料電池に用いられているものを用いることができる。具体的には、カーボン粒子に、触媒を担持したものが用いられる。触媒には白金触媒、白金・ルテニウム合金、その他の貴金属触媒、あるいは有機金属錯体触媒等が用いられる。担持される触媒量

は、適宜定められるが、一般には電極 1 cm<sup>2</sup>当たり 0.01~1 mg の範囲のものが用いられる。この他にも、電極材料として触媒とともにテフロン粒子等の撥水材や粘結剤を担持したカーボン粒子、これらを更にカーボンベーパーやカーボンクロス等の支持体に固定させガスの流通を改善した材料等を挙げることができる。

【0009】アノード電極に接してカチオン交換膜が設けられている。カチオン交換膜としては、カチオン(+イオンである水素イオン)を移動させることができる固体高分子電解質であれば、用いることができる。具体的には、パーカルオロカーボンスルフォン酸膜やパーカルオロカーボンカルボン酸膜等のフッ素系イオン交換膜、リン酸を含浸させたポリベンズイミダゾール膜、ポリスチレンスルフォン酸膜、スルファン酸化スチレン・ビニルベンゼン共重合体膜等を挙げることができる。

【0010】アニオン交換膜としては、アニオン(-イオンである水酸イオン)を移動させることができる固体高分子電解質であれば、用いることができる。具体的には、触媒についている面にポリオルトフェニレンジアミン(以下、PPDと略記する)を電解重合法などを用いて被覆することにより固体高分子電解質の膜が設けられる。被覆するための重合反応としては、電解重合法に限られるものではなく、プラズマ重合、液相重合、固相重合等モノマーの選択に応じて適宜種々の方法を用いることができる。重合体中に直接浸して表面に付着させることもできる。塗布量は、一般には少なくとも、1~2 mg/cm<sup>2</sup>になる量は必要とされている。そのほかにもアンモニウム塩誘導体基を有するフッ素系イオン交換膜、アンモニウム塩誘導体基を有するビニルベンゼンポリマー膜、クロロメチルスチレン・ビニルベンゼン共重合体をアミノ化した膜等の従来より知られていたものを用いることができる。

【0011】カチオン交換膜とアニオン交換膜は共存するように並べて設置することにより、目的が達成される。これらの共存する状態は、できるだけ隙間等が生じないようにする必要がある。このような隙間等を生じないようにするために、双方の膜から見て接合されているようにしておくことが有効である。接合には、熱圧着、混合等の物理的手段や溶媒キャスト、ブレンド、界面重合、共重合の化学的手段が用いられる。

熱圧着の操作は以下の通りに行う。具体的には、PPDをつけた電極及びつけない電極(いずれも面積5 cm<sup>2</sup>)それぞれ1枚ずつを用意し、清浄処理したナフィオン膜の中央に電極の触媒塗布面を対峙させて挟み、両側の電極面に対し加重をかけながらホットプレスにより特定時間保持し、熱圧着することにより膜・電極接合体を作成することができる。本発明におけるカチオン交換膜とアニオン交換膜との組み合わせは、図2における如く両種の膜がある厚さのところで、必ず、明確に境を接して張り合わされた構造(バイポーラ膜)をしている必要はな

い。膜の断面方向に互いに混ぜ合わされた構造（モザイク膜）であってもよいし、また燃料電池内の高分子電解質膜としてある領域で混合された状態、ブレンドされた状態、あるいはコポリマーとしてカチオン交換基及びアニオン交換基を合成の段階から組み合わせたものも含まれる。

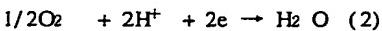
**【0012】**前記「混合、溶媒キャスト、ブレンド、界面重合、共重合」は、いずれも接合部を形成する手段であり、カチオン交換膜又はアニオン交換膜のいずれか一方の膜を形成し、その膜に前記の手段により接合部を形成するものであります。これらの手段は、高分子加工或いは高分子合成の分野ではよく知られた手段或いは方法である。このような手段を用いて、カチオン交換膜とアニオン交換膜の接合部を形成する。この接合部に他のもう一方のカチオン交換膜又はアニオン交換膜を形成することにより、接合部は完成される。「混合」は、異なる粉粒体や液体を混ぜ合わせ、均質な粉粒体や液体を得ることを意味する。本発明の接合の場合には、カチオン交換膜又はアニオン交換膜のいずれか一方の膜の成分の液状物質により膜を形成し、その上にカチオン交換膜及びアニオン交換膜の成分を液体状で均質に混合させて接合部を形成し、その上に他のもう一方のカチオン交換膜又はアニオン交換膜の成分による液状で供給し、膜を形成するものである。「溶媒キャスト」は、液体のモノマー或いはブリボリマーを型に流し込んで、重合させることを意味する。本発明の場合には、予め型を設け、その型の中にカチオン交換膜又はアニオン交換膜のいずれか一方の膜の成分の液体のモノマー或いはブレボリマーを流し込み、次にカチオン交換膜及びアニオン交換膜の成分の液体のモノマー或いはブレボリマーを流し込み、接合部を形成し、次に他のもう一方のカチオン交換膜又はアニオン交換膜の成分による液状のモノマー或いはブレボリマーを供給して、膜を形成するものである。「ブレンド」は、2種類の高分子素材を混合することを意味する。本発明の場合には、カチオン交換膜又はアニオン交換膜のいずれか一方の膜の成分による液状物質により膜を形成し、次に、カチオン交換膜及びアニオン交換膜の成分を液状で供給、混合させて状態で接合部を形成し、さらに他のもう一方のカチオン交換膜又はアニオン交換膜の成分を液状で供給し、膜を形成するものである。「界面重合」は、互いに溶解しない2種類の溶媒（水と有機溶媒など）に、それぞれ溶解させた2官能性成分の間で、両溶媒の界面で行う重縮合反応を意味する。本発明の場合には、カチオン交換膜又はアニオン交換膜のいずれか一方の膜の成分による液状物質により膜を形成し、その上にカチオン交換膜及びアニオン交換膜の成分を2種類の溶媒に溶解させて、界面重合を行うことにより、接合部を形成します。次に、他のもう一方のカチオン交換膜又はアニオン交換膜の成分を液状で供給し、膜を形成するものである。「共重合」は、2種類以上の単

量体を構成単位とした重合体を生成する反応を意味する。本発明の場合には、カチオン交換膜又はアニオン交換膜のいずれか一方の膜の成分による液状物質により膜を形成し、次に、カチオン交換膜及びアニオン交換膜の成分による共重合を行うことにより、接合部を形成する。そして、次に、他のもう一方のカチオン交換膜又はアニオン交換膜の成分を液状で供給し、膜を形成するものである。

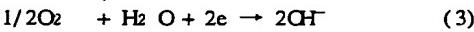
**【0013】**本発明における高分子膜は、カチオン交換膜及びアニオン交換膜を組み合わせて用いるものであり、アノード及びカソードにおける反応は次の通りである。アノードでの反応は、



である。また、カチオン交換膜中を水素イオンがカソードに向かって運ばれる。これらアノードにおける反応及びカチオンの移動については、従来の燃料電池のアノード・膜接合部の場合と同様である。カソード、即ちアニオン交換膜に接する触媒上で起きる反応は、従来の燃料電池で見られる、



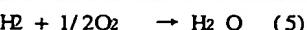
の反応ではなく、



で表される反応である。生成した水酸イオンは、アニオン交換膜中をアノードに向かって流れ、カチオン交換膜とアニオン交換膜の共存する部分において、カチオン交換膜中をカソードに向かって流れてきた水素イオンと会合し水を生成する。反応は次の通りである。



燃料電池内で起きる全反応は、



であり、電池全体で見ると、従来の電池における反応と変わりはない。

**【0014】**図1に示されているように、従来の燃料電池では、最終生成物である水はカソードで放出され、その一部はカソードと膜との界面を通して高分子膜内に浸透し、他の一部はカソードチャンバー内を通過するガス中に入り込んで、系外に逃げてしまっていた。そのため高分子膜の乾燥が起こりやすく、それを防ぐため前述したように加湿器を付加する必要があったものである。これについては既に述べたとおりである。

**【0015】**本発明の燃料電池では、高分子膜の内部において反応(4)により水が生成するために、反応(2)のように高分子膜の外側で水が生成する場合に比べると、効率よく膜の湿潤状態が保たれる。また反応(3)で水が消費されるが、これはカチオン交換膜とアニオン交換膜の接する場所において生成する水の拡散によって補われる所以、結果として水は補給されることとなる。更に、本発明におけるカソード触媒はアニオン交換膜と接するため、従来技術におけるように強酸性のカチオン交換膜と接する必要がなく、触媒の選択の幅も広がることが期待

される。例えば、アルカリ型燃料電池の酸素極において用いられるニッケル系触媒、銀系触媒、金・白金合金触媒等を用いることも可能となる。また、酸素極における白金の代替触媒の一つとして、優れた酸素還元能を示す有機金属錯体が考えられている。コバルトサレン化合物触媒がその例であるが、この触媒は酸性の媒体中では活性低下を起こす問題点があった。弱アルカリ性を示すアニオン交換膜を用いることによってカソード触媒に上記触媒を使用できる利点が開かれる。

#### 【0016】

##### 【実施例】実施例1

カーボン粒子に担持した白金触媒（商品名20 wt % Pt/Vulcan XC-72）をカーボンペーパーの片側に塗布した電極（ $1 \text{ mg/cm}^2$  Pt担持カーボン電極）を $2.3 \text{ cm}$ 角の大きさに切り、触媒のついている面にポリオルトフェニレンジアミン（以下、PPDと略記する）を以下に示す電解重合法で被覆した。この面に市販の5%ナフイオン溶液をナフイオンポリマーが $1\sim2 \text{ mg/cm}^2$ になる量だけ塗布し、乾燥した。また別に、PPDをつけない $2.3 \text{ cm}$ 角大の触媒担持カーボンペーパー電極に5%ナフイオン溶液をナフイオンポリマーが $1\sim2 \text{ mg/cm}^2$ になる量だけ塗布、乾燥した電極を用意した。次に市販ナフイオン117膜を $5 \text{ cm}$ 角に切り、沸騰させた2%過酸化水素水溶液中で処理し膜中の不純物を除去後、 $0.1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中に1夜浸せきして水素イオン型膜とし保管した。上記のPPDをつけた電極及びつけない電極（いずれも面積 $5 \text{ cm}^2$ ）それぞれ1枚ずつを用意し、清浄処理したナフイオン117膜の中央に電極の触媒塗布面を対峙させて挟み、 $5 \text{ cm}^2$ の電極面に対し約 $200 \text{ kg}$ の加重をかけながらホットプレスにより $135^\circ\text{C}$ で90秒間保持し、熱圧着することにより膜・電極接合体を作成した。これを燃料電池単セル試験装置に組み込み、PPDをつけない電極の側をアノード、PPDをつけた電極の側をカソードとし、最初加湿した窒素ガスをそれぞれの電極チャンバーに一夜流して膜を湿潤させた。その後、加湿しない水素ガスをアノード側、加湿しない酸素ガスをカソード側に流入させながら電流・電圧曲線を測定した。このときのガス圧力は1気圧、ガス流量はアノード側 $50 \text{ ml/min}$ 、カソード側 $100 \text{ ml/min}$ とした。測定はセル温度 $50^\circ\text{C}$ において、電流を $0.02 \text{ A/step}$ 、 $1 \text{ step/min}$ で印加しながら行った。得られた電流・電圧曲線を図3(a)に示す。PPDがアニオン交換膜の機能を果たすことによってナフイオン膜と接する膜の内部で水が生成し、膜の乾燥が妨げられた結果、良好な燃料電池特性が観察された。

(PPD電解重合法)  $50 \text{ mM}$ オルトフェニレンジアミンの $0.115 \text{ M}$ 硫酸水溶液中に白金触媒担持カーボン電極を浸せきし、白金電極を対極に、銀電極を参照電極として室温において $-0.310\sim1.110 \text{ V}$ の電位範囲内で電位サイクルをかけ、白金触媒担持カーボン電極の表面上にPPD重合被膜を形成させた。これを $0.1 \text{ M}$ アンモニア水に浸して

硫酸イオンを水酸イオンに置換した後、純粹で洗浄した。電解重合膜の厚さは電位サイクルのかけ方で調節することができた。

#### 【0017】実施例2

上記の燃料電池単セルで温度 $50^\circ\text{C}$ において、 $0.2 \text{ A/cm}^2$ 、及び $0.4 \text{ A/cm}^2$ の一定電流密度を印加した。このときガス圧力1気圧、ガス流量はアノード側の水素利用率を70%、カソード側の酸素利用率を40%となるように供給した。この条件で $0.2 \text{ A/cm}^2$ 、及び $0.4 \text{ A/cm}^2$ の一定電流密度を印加した場合のセル電圧対時間の関係を図4(a)及び図5(a)に示す。乾燥水素及び乾燥酸素ガスの条件においても膜の湿潤状態が保たれる結果、高電流密度でも初期の高いセル電圧出力が維持され、良好な出力特性が得られていることを確認することができた。

#### 【0018】比較例

PPDをつけない電極をアノード側、カソード側両方に用いた以外は実施例1におけると全く同様の操作を行って単セルを構成し、電流・電圧曲線を測定した。その結果を図3(b)に示す。実施例1の場合はPPDがアニオン交換膜の機能を果たすことによってナフイオン膜と接する膜の内部で水が生成し、膜の乾燥が妨げられ良好な電流・電圧曲線を示すのに対し、この場合はカチオン交換膜であるナフイオン膜のみを用いた通常の燃料電池構成なので、乾燥ガスのみの運転では膜の乾燥が進み結果として電流・電圧特性の低い結果しか得られなかった。また、実施例2におけると同様な条件で $0.2 \text{ A/cm}^2$ 、及び $0.4 \text{ A/cm}^2$ の一定電流密度を印加した場合のセル電圧対時間の関係を図4(b)及び図5(b)に示す。ここでも同様に、乾燥ガスのみの運転では膜の乾燥が進み結果として低いセル電圧しか得られなかつたことが分かった。

#### 【0019】

【発明の効果】本発明の燃料電池では、高分子膜の内部において水が生成するために、従来の高分子膜の外側で水が生成する場合に比べると、効率よく膜の湿潤状態が保つことができる。水が消費されるが、これはカチオン交換膜とアニオン交換膜の接する場所において生成する水の拡散によって補われる所以、結果として水は補給されることとなり、加湿器を必要としないので燃料電池のコンパクト化を図ることができる。更に、本発明におけるカソード触媒はアニオン交換膜と接するため、従来技術におけるように強酸性のカチオン交換膜と接する必要がなく、触媒の選択の幅も広がることが期待されるることは前に述べたとおりである。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】従来の固体高分子型燃料電池を示す図である。

【図2】本発明のバイポーラ膜型燃料電池を示す図である。

【図3】本発明と従来の固体高分子膜を用いたときの電流電圧の関係を示す図である。

【図4】一定の電流を印加したときのセル電圧と時間の

関係を示す図である。

【図5】一定の電流を恒化したときのセル電圧と時間の関係を示す図である。

【符号の説明】

- a ナフィオンとPPDを用いた場合を示す結果である。
- b ナフィオンのみを用いた結果である。

フロントページの続き

(72)発明者 ヨルゲン・ダーレ

茨城県つくば市東1丁目1番工業技術院物  
質工学工業技術研究所内

(72)発明者 光田 憲朗

兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号三菱  
電機株式会社先端技術総合研究所内

Fターム(参考) SH026 AA06 C005 EE18 EE19

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**